

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 043**

51 Int. Cl.:  
**H01B 1/12** (2006.01)  
**C08G 61/00** (2006.01)  
**H01L 51/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07710313 .3**  
96 Fecha de presentación: **25.01.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1979916**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.10.2008**

54 Título: **Desfuncionalización química de compuestos alquilendioxiheterocíclicos poliméricos**

30 Prioridad:  
**26.01.2006 US 762398 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**22.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**22.05.2012**

73 Titular/es:  
**UNIVERSITY OF FLORIDA RESEARCH  
FOUNDATION, INCORPORATED  
223 GRINTER HALL  
FLORIDA 32611, US**

72 Inventor/es:  
**REYNOLDS, John, Robert y  
REEVES, Benjamin, Dennis**

74 Agente/Representante:  
**de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 381 043 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Desfuncionalización química de compuestos alquilendioxiheterocíclicos poliméricos

## CAMPO DE LA INVENCIÓN

La invención se dirige a métodos de formación de poli-alquilendioxiheterocíclicos y composiciones resultantes.

## 5 FUNDAMENTO DE LA INVENCIÓN

Los polímeros conductores han generado gran interés por sus movilidades moderadas y capacidad para cambiar propiedades ópticas de forma reversible. Los productos comerciales procedentes de polímeros conductores son potencialmente rentables, se procesan más fácilmente, son más ligeros de peso, y más flexibles, que los productos fabricados a partir de material alternativo en tecnologías existentes. Una clase de polímeros conductores, poliheterocíclicos, que incluyen politiofenos, polipirroles y polifuranos, son una clase bien conocida de polímeros conductores. Más específicamente, los polímeros conductores, poli(3,4-alquilendioxiheterocíclicos) se han estudiado de forma extensa en dispositivos electrocrómicos, dispositivos fotovoltaicos, conductores transparentes, recubrimientos antiestáticos, y como la capa de transporte de huecos en diodos emisores de luz. El puente 3,4-alquilendioxo en el heterociclo permite un poliheterociclo modificado donde el puente no provoca un cambio conformacional indeseado en la estructura del polímero y el efecto donante de electrones de los sustituyentes de oxígeno aumenta el HOMO del polímero conjugado reduciendo su intervalo de banda.

Un inconveniente al procesado de poli(3,4-alquilendioxiheterocíclicos) no sustituidos, por ejemplo poli(3,4-etilendioxitiofeno) o poli(3,4-alquilendioxiheterocíclicos), que tienen sustituyentes pequeños o altamente polares, resulta de su pobre solubilidad. Sin embargo, la solubilidad pobre es una característica deseable después del procesado del polímero conductor en muchas de las aplicaciones de los dispositivos fabricados que contienen estos polímeros conductores. Los métodos de procesado que dan una película soluble insoluble son útiles en arquitecturas de dispositivos multicapa, tales como diodos orgánicos emisores de luz y células fotovoltaicas. El procesado de poli(3,4-alquilendioxitiofenos) ha dependido principalmente en la deposición de una dispersión acuosa de la forma oxidada de alquilendioxitiofenos en presencia de electrolitos poliméricos, tal como poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(sulfonato de estireno). Sin embargo, la naturaleza ácida del polielectrolito de poli(sulfonato de estireno) tiene efectos adversos en la calidad del dispositivo.

La solubilidad de poli(3,4-alquilendioxitiofenos) puede mejorarse por la presencia de sustituyentes que interactúan con un disolvente deseado. Por ejemplo, la sustitución de poli(3,4-etilendioxitiofeno) en el puente de etileno con cadenas laterales largas de alquilo, solubiliza el polímero sin un aumento significativo del intervalo de banda respecto al polímero no sustituido. Un reciente acercamiento para el procesado de politiofenos es depositar un politiofeno soluble, debido a la presencia de un sustituyente apropiado, en un sustrato de dispositivo seguido de la conversión del politiofeno en un estado insoluble por eliminación del sustituyente. Aunque esta aproximación es inherentemente deseable, las formas en que se ha alcanzado tienen algunos inconvenientes. Los métodos eficaces de rentabilidad de conversión de un poli(3,4-alquilendioxiheterociclo) soluble a un poli(3,4-alquilendioxiheterociclo) insoluble permanecen deseables para facilitar la fabricación de dispositivos que usan estos polímeros conductores.

Holdcroft et. Al. (*Chemistry of Materials* **2002**, 14, 3705) describe la ruptura del sustituyente en copolímeros de dioxitiofenos para cambiar una película de copolímero alternante soluble en una película insoluble. Se usan grupos tetrahidropiraniolo para proteger funcionalidades alcohol en una unidad de repetición de tiofeno sustituido con 11-hidroxiundecilo que alterna con una unidad de repetición de etilendioxitiofeno. La ruptura de grupos de tetrahidropiraniolo mediante el uso de un catalizador ácido con calentamiento de 130°C o más. El lavado posterior de la película de polímero con cloroformo elimina el polímero no tratado dejando el polímero sustituido con alcohol desprotegido en su lugar. Unas desventajas de este método para muchas aplicaciones es el uso de un copolímero donde la unidad de repetición de dioxitiofeno rico en electrones se diluye con una unidad de repetición de tiofeno, ya que esto reduce la calidad de las propiedades electro-ópticas de la de un homopolímero de poli(alquilendioxitiofeno). Otra desventaja de este método es la necesidad de altas temperaturas que pueden llevar al daño del copolímero, disminuyendo la vida de los dispositivos electrónicos fabricados a partir de este copolímero. Además, la adición de un ácido puede afectar la vida y la calidad del dispositivo electrónico.

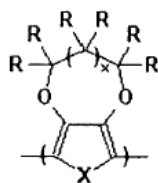
Shashidhar et. al. (*Synthetic Metals* **2004**, 144, 101) describe la rotura del grupo lateral de un único poli(3,4-etilendioxitiofeno) sustituido con éster perfluorado para aumentar la conductividad. El polímero se sintetiza haciendo una disolución de monómero en agente oxidante e imidazol y moldeando por centrifugado la disolución en un sustrato seguido por calentamiento de la película a 110°C. La polimerización en ausencia de imidazol se describe también donde una película insoluble y aislante resulta por polimerización. La posterior inmersión de la película en disolución de imidazol rompe los grupos laterales éster. Las desventajas de este método incluyen: el uso de un equivalente de ácido perfluorado, que eleva considerablemente el coste del polímero y el procesado para incluir controles medioambientales; el polímero resultante no puede ser regular o simétrico, lo que puede reducir la durabilidad de un polímero respecto a un polímero regular o simétrico; y la polimerización se lleva a cabo en el sustrato dando el polímero oxidado directamente e impide el uso de esta aproximación a muchas aplicaciones donde se desea el polímero neutro más que el polímero conductor.

Por tanto, permanece la necesidad de un método para convertir un poli(3,4-alquilendioxiheterociclo) soluble a un poli(3,4-alquilendioxiheterociclo) insoluble donde se necesita un homopolímero regular, no oxidado, insoluble, a un coste y temperatura razonable. Un método razonable eliminaría además totalmente los dopantes, agentes oxidantes, y cadenas oligoméricas cortas que pueden disminuir la calidad y acortar la vida de un dispositivo electrónico fabricado con el poli(3,4-alquilendioxiheterociclo).

RESUMEN DE LA INVENCION

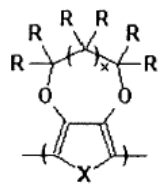
Un método para preparar un polímero o copolímero de alquilendioxiheterociclo desfuncionalizado comprende las etapas de:

proporcionar una disolución que comprende un polímero o copolímero de alquilendioxiheterociclo funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico y al menos un primer disolvente, en donde las unidades de repetición de alquilendioxiheterociclo funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico del polímero o copolímero comprenden:



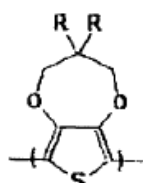
en donde x es 0 a 3; X es S, O o NR'''; y R es independientemente H,  $-(CH_2)_m-YC(O)R'$ ,  $-(CH_2)_m-C(O)YR'$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vYC(O)R'$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vC(O)YR'$ ,  $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wYC(O)R']_{3-z}$  o  $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wC(O)YR']_{3-z}$  donde al menos dos grupos R son  $-(CH_2)_m-YC(O)R'$ ,  $-(CH_2)_m-C(O)YR'$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vYC(O)R'$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vC(O)YR'$ ,  $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wYC(O)R']_{3-z}$  o  $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wC(O)YR']_{3-z}$ ; m es 1 a 8; y es 0 a 2; z es 0 a 2; y+z es 0 a 2; w es 1 a 8; v es 2 a 8; Y es O, R' es un grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, y R''' es H, grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, arilo, bencilo, alquilarilo,  $CH_2C(O)OR''''$  o  $CH_2OC(O)R''''$  donde R'''' es H, grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, arilo, bencilo o alquilarilo, y en donde el primer disolvente se selecciona del grupo que consiste en cloroformo, cloruro de metileno, acetato de etilo, tolueno y tetrahidrofurano (THF);

desfuncionalización del polímero o copolímero de alquilendioxiheterociclo funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico en presencia de una disolución que comprende un reactivo de ruptura y un segundo disolvente que comprende agua o un alcohol en un polímero o copolímero de alquilendioxiheterociclo desfuncionalizado en donde las unidades de repetición de alquilendioxiheterociclo desfuncionalizado comprenden:



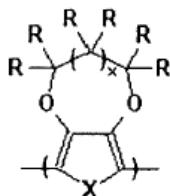
en donde x es 0 a 3; X es S, O o NR'''; y R es independientemente H,  $-(CH_2)_m-Z$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vZ$  o  $-(CH_2)_m-OCH_2[(CH_2)_wZ]_{3-z}$  donde al menos dos grupos R son  $-(CH_2)_m-Z$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vZ$  o  $-(CH_2)_m-OCH_2[(CH_2)_wZ]_{3-z}$ ; m es 1 a 8; y es 0 a 2; z es 0 a 2; y+z es 0 a 2; w es 1 a 8; v es 2 a 8, y Z es OH o C(O)OH; y R''' es H, grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, arilo, bencilo, alquilarilo,  $CH_2C(O)OR''''$  o  $CH_2OC(O)R''''$  donde R'''' es H, grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, arilo, bencilo o alquilarilo, con un grado de polimerización de 10 a 1.000, la fracción de unidades alquilendioxiheterociclo funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico es 0,1 a 1,0, en donde el polímero o copolímero de alquilendioxiheterociclo desfuncionalizado es insoluble en el segundo disolvente.

Las unidades de repetición de alquilendioxiheterociclo funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico del polímero o copolímero son preferiblemente:



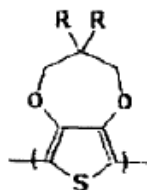
donde R es  $-(CH_2)_m-YC(O)R'$ ,  $-(CH_2)_m-C(O)YR'$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vYC(O)R'$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vC(O)YR'$ ,  $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wYC(O)R']_{3-z}$  o  $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wC(O)YR']_{3-z}$ ; m es 1 a 8; y es 0 a 2; z es 0 a 2; y+z es 0 a 2; w es 1 a 8; v es 2 a 8; Y es O, R' es un grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos.

- 5 El polímero o copolímero de alquilendioxiheterociclo funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico se proporciona en un disolvente seleccionado a partir de cloroformo, cloruro de metileno, acetato de etilo, tolueno y tetrahidrofurano. El método puede incluir una etapa de eliminación del disolvente para formar una película. El disolvente puede eliminarse a una temperatura de menos que o igual a 100°C y una presión de 1 atmósfera o menos.
- 10 La reacción de transformación se lleva a cabo mediante la adición de un reactivo de ruptura donde el reactivo de ruptura puede ser agua o un alcohol y puede incluir un catalizador tal como un hidróxido de metal alcalino. El reactivo de ruptura se introduce en un segundo disolvente que no disuelve el polímero o copolímero de alquilendioxiheterociclo funcionalizado con derivado de ácido de policarboxílico y puede ser agua, metanol o etanol. Una vez que ha ocurrido la desfuncionalización, el polímero o copolímero de alquilendioxiheterociclo desfuncionalizado puede extraerse con un disolvente. Este polímero o copolímero de alquilendioxiheterociclo funcionalizado con polihidroxi, politiol, poliamino o ácido policarboxílico, pueden entonces calentarse a una segunda temperatura y a una segunda presión para eliminar impurezas resultantes de la etapa de ruptura. Esta segunda temperatura es preferiblemente menor que o igual a 100°C a una presión de una atmósfera o menos.
- 15 El método da un polímero o copolímero con una o más unidades de repetición de alquilendioxiheterociclo desfuncionalizado de la estructura:
- 20



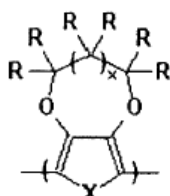
- 25 donde x es 0 a 3; X es S, O, o NR'''; y R es independientemente H,  $-(CH_2)_m-Z$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vZ$  o  $-(CH_2)_m-OCH_2[(CH_2)_wZ]_{3-z}$  donde al menos dos grupos R son  $-(CH_2)_m-Z$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vZ$  o  $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wZ]_{3-y-z}$ ; m es 1 a 8; y es 0 a 2; z es 0 a 2; y+z es 0 a 2; w es 1 a 8; v es 2 a 8 y Z es OH o C(O)OH; y R''' es H, grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, arilo, bencilo, alquilarilo,  $CH_2C(O)OH$  o  $CH_2OH$ .

El método da preferiblemente un polímero o copolímero con una o más unidades de repetición de alquilendioxiheterociclo desfuncionalizado que puede ser:



- 30 donde R es  $-(CH_2)_m-Z$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vZ$  o  $-(CH_2)_m-OCH_2[(CH_2)_wZ]_{3-z}$ ; m es 1 a 8; y es 0 a 2; z es 0 a 2; y+z es 0 a 2; w es 1 a 8; v es 2 a 8 y Z es OH, NHR', SH o C(O)OH.

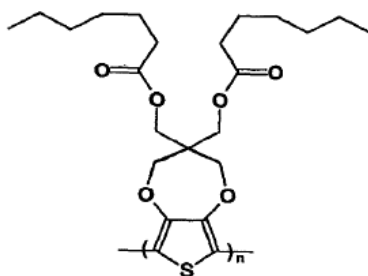
Un polímero o copolímero de alquilendioxiheterociclo funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico comprende de forma singular o en combinación, unidades de repetición de alquilendioxiheterociclo funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico de la estructura:



35

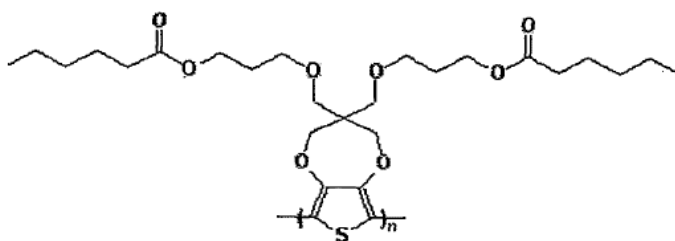
donde x es 0 o 3; X es S, O o NR'''; y R es independientemente H,  $-(CH_2)_m-YC(O)R'$ ,  $-(CH_2)_m-C(O)YR'$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vYC(O)R'$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vC(O)YR'$ ,  $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wYC(O)R']_{3-z}$  o  $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wC(O)YR']_{3-z}$  donde al menos dos grupos R son  $-(CH_2)_m-YC(O)R'$ ,  $-(CH_2)_m-C(O)YR'$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vYC(O)R'$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vC(O)YR'$ ,  $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wYC(O)R']_{3-z}$  o  $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wC(O)YR']_{3-z}$ ; m es 1 a 8; y es 0 a 2; z es 0 a 2; y+z es 0 a 2; w es 1 a 8; v es 2 a 8; Y es O, R' es un grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, y R''' es H, grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, arilo, bencilo o alquilarilo,  $CH_2C(O)OR''''$  o  $CH_2OC(O)R''''$  donde R'''' es H, grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, arilo, bencilo, alquilarilo; y una o más unidades de repetición heterocíclica derivadas de los monómeros seleccionados del grupo que consiste en tiofeno, bitiofeno, tertiofeno, 3-metiltiofeno, 3-alquiltiofeno (alquilo = C2 a C20), 3-metoxitiofeno, 3-alcoxitiofeno (alcoxi = C2 a C20), 3,4-etilendioxitiofeno, 3,4-propilendioxitiofeno, 3,4-butilendioxitiofeno, pirrol, biperol, 3-metilpirrol, 3-alquilpirrol (alquilo = C2 a C20), 3-metoxipirrol, 3-alcoxipirrol (alcoxi = C2 a C20), 3,4-etilendioxipirrol, 3,4-propilendioxipirrol, 3,4-butilendioxipirrol, N-alquilpirrol (alquilo = C2 a C20), N-metil-3,4-etilendioxipirrol, N-alquil-3,4-etilendioxipirrol (alquilo = C2 a C20), N-metil-3,4-propilendioxipirrol, N-alquil-3,4-propilendioxipirrol (alquilo = C2 a C20), carbazol, N-metilcarbazol y N-alquilcarbazol (alquilo = C2 a C20), donde el grado de polimerización del copolímero es 10 a 1.000 y la fracción de unidades de repetición de alquilendioxiheterociclo funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico es 0,1 a 1,0.

El poli(alquilendioxiheterociclo) funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico puede ser



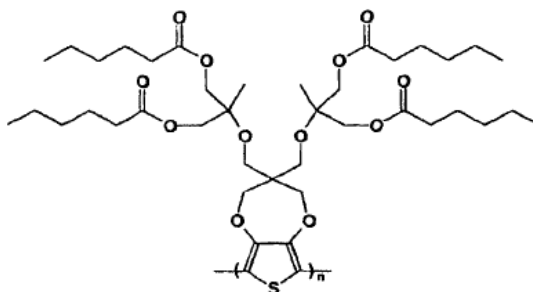
20 donde n es 10 a 1.000.

El poli(alquilendioxiheterociclo) funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico puede ser



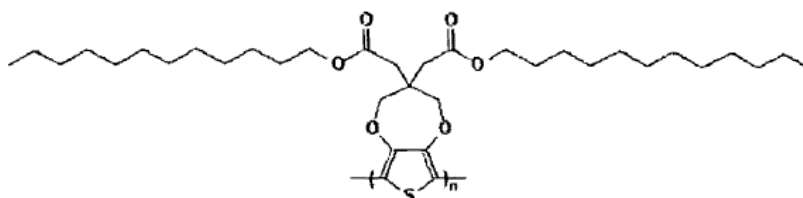
donde n es 10 a 1.000.

El poli(alquilendioxiheterociclo) funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico puede ser



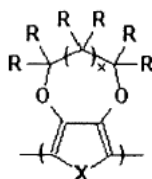
25 donde n es 10 a 1.000.

El poli(alquilendioxiheterociclo) funcionalizado con derivados de ácido policarboxílico comprende



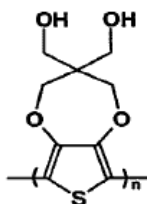
donde n es 10 a 1.000.

- 5 Un polímero o copolímero de alquilendioxiheterociclo funcionalizado con polihidroxi o ácido policarboxílico, comprende de forma singular o en combinación unidades de repetición de alquilendioxiheterociclo funcionalizado con polihidroxi o ácido policarboxílico de la estructura:



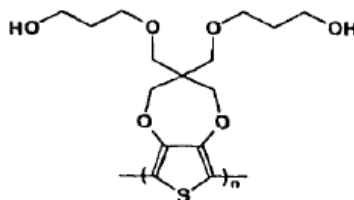
- 10 donde x es 0 a 3; X es S, O o NR'''; y R es independientemente H,  $-(CH_2)_m-Z$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vZ$  o  $-(CH_2)_m-OCH_2[(CH_2)_wZ]_{3-z}$  donde al menos dos grupos R son  $-(CH_2)_m-Z$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vZ$  o  $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wZ]_{3-y-z}$ ; m es 1 a 8; y es 0 a 2; z es 0 a 2; y+z es 0 a 2; w es 1 a 8; v es 2 a 8, y Z es OH, NHR', SH o C(O)OH; y R''' es H, grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, arilo, bencilo, alquilarilo,  $CH_2C(O)OH$  o  $CH_2OH$  y una o más unidades de repetición de heterociclo derivadas de los monómeros seleccionados del grupo que consiste en tiofeno, bitiofeno, tertiofeno, 3-metiltiofeno, 3-alquiltiofeno (alquilo = C2 a C20), 3-metoxitiofeno, 3-alcoxitiofeno (alcoxi = C2 a C20), 3,4-etilendioxitiofeno, 3,4-propilendioxitiofeno, 3,4-butilendioxitiofeno, pirrol, biperrol, 3-metilpirrol, 3-alquilpirrol (alquilo = C2 a C20), 3-metoxipirrol, 3-alcoxipirrol (alcoxi = C2 a C20), 3,4-etilendioxipirrol, 3,4-propilendioxipirrol, 3,4-butilendioxipirrol, N-metilpirrol, N-alquilpirrol (alquilo = C2 a C20), N-metil-3,4-etilendioxipirrol, N-alquil-3,4-etilendioxipirrol (alquilo = C2 a C20), N-metil-3,4-propilendioxipirrol, N-alquil-3,4-propilendioxipirrol (alquilo = C2 a C20), carbazol, N-metilcarbazol y N-alquilcarbazol (alquilo = C2 a C20), donde el grado de polimerización del copolímero es 10 a 1.000 y la fracción de unidades de repetición de alquilendioxiheterociclo funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico es 0,1 a 1,0.

- 20 Un polímero de alquilendioxiheterociclo funcionalizado puede ser



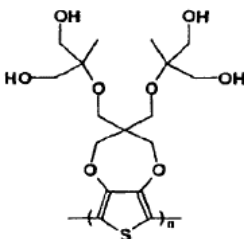
donde n es 10 a 1.000.

El polímero de alquilendioxiheterociclo funcionalizado puede ser



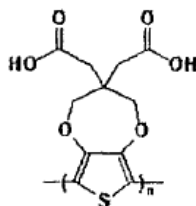
- 25 donde n es 10 a 1.000.

El polímero de alquilendioxiheterociclo funcionalizado puede ser



donde n es 10 a 1.000.

El polímero de alquilandioxiheterociclo funcionalizado puede ser



5 donde n es 10 a 1.000.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Se muestran en los dibujos, las realizaciones que se prefieren actualmente, entendiéndose, sin embargo, que la invención no se limita a las disposiciones e instrumentos precisos mostrados.

10 La Fig. 1 muestra la síntesis de ProDOTs sustituidos con éster mediante la sustitución de ProDOT(CH<sub>2</sub>Br)<sub>2</sub> con ácidos carboxílicos y ProDOT(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> por saponificación de ProDOT(CH<sub>2</sub>OC(O)Et)<sub>2</sub>.

La Fig. 2 muestra la síntesis de ProDOT(CH<sub>2</sub>OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OC(O)C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub> mediante una eterificación de Williamson seguido por acilación.

La Fig. 3 muestra la síntesis de ProDOT(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>OC(O)C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mediante una eterificación de Williamson seguido por acilación.

15 La Fig. 4 muestra la síntesis de PProDOTs sustituidos con éster mediante polimerización oxidativa.

La Fig. 5 es el espectro <sup>1</sup>H RMN de ProDOT(CH<sub>2</sub>OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OC(O)C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub> y PProDOT(CH<sub>2</sub>OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OC(O)C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>.

La Fig. 6 es el espectro de absorbancia UV-visible y emisión de fluorescencia de PProDOT(CH<sub>2</sub>OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>2</sub>.

La Fig. 7 es la espectroscopia UV-visible de ProDOT(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>OC(O)C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> a PProDOT(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> y su caracterización por espectroscopia UV-visible.

20 La Fig. 8 es el espectro IR de (ésteres de ProDOT y PProDOT) y (alcoholes de ProDOT y PProDOT).

La Fig. 9 muestra la caracterización por voltametría cíclica y colorimetría por medio de luminancia de una película de PProDOT(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> en TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M/PC.

La Fig. 10 muestra la caracterización de PProDOT(CH<sub>2</sub>OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>2</sub> y PProDOT(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> de forma espectroelectroquímica a diversos potenciales frente a Fc/Fc<sup>+</sup>.

25 La Fig. 11 muestra la caracterización de un dispositivo ITO/PProDOT(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>/MEH-PPV/Ca/A1 por luminancia, densidad de corriente y eficacia cuántica de porcentaje frente a voltaje.

La Fig. 12 muestra la síntesis de ProDOT(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub>.

La Fig. 13 muestra la caracterización de PProDOT(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub> (arriba) y PProDOT(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> (abajo) de forma espectroelectroquímica a diversos potenciales frente a Fc/Fc<sup>+</sup>.

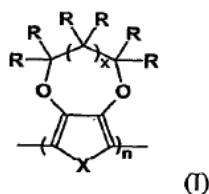
#### 30 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Un método para formar películas de poli(alquilandioxiheterociclo) insoluble se describe en este documento. Los métodos implican la preparación de un polímero que contiene unidades de repetición de alquilandioxiheterociclo funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico de suficiente solubilidad en disolventes orgánicos comunes de

manera que la disolución polimérica puede moldearse por pulverización, centrifugado o goteo a partir de una disolución para formar una película fina de 25 a 5.000 nm de espesor. La película polimérica de alquilendioxiheterociclo funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico se vuelve insoluble por inmersión en una disolución de un reactivo complementario en un segundo disolvente que no es un disolvente para la película polimérica, y, opcionalmente, se calienta a temperaturas por debajo del punto de ebullición del disolvente hasta que una película que es insoluble en el primer disolvente y virtualmente en todos los disolventes, resulta por la reacción del derivado de ácido carboxílico para dar unidades de repetición de (alquilendioxiheterociclo) funcionalizado con polihidroxi, politol, poliamino o ácido policarboxílico en el polímero. El segundo disolvente puede ser el reactivo complementario. La película final de poli(alquilendioxiheterociclo) funcionalizado con polihidroxi, politol, poliamino o ácido policarboxílico, entonces, opcionalmente, se enfrió, se lavó con el disolvente de la disolución de reactivo complementario u otro disolvente, y se secó al vacío a temperaturas por debajo de 100°C. En general se prefiere llevar a cabo este método a temperaturas de 100°C o inferiores y presiones de 1 atmósfera o inferiores, sin embargo un experto en la técnica puede identificar las condiciones de procesado que pueden ser de temperatura y presiones mayores donde las unidades de repetición, sustratos disolventes y otros componentes pueden tolerar mayores temperaturas y presiones, y otras condiciones de la formación de las películas alentarían el uso de estas condiciones. Este método permite el aislamiento de una película en la forma neutra del polímero de alquilendioxiheterociclo funcionalizado con polihidroxi, politol, poliamino o ácido policarboxílico.

El polímero que contiene unidades de repetición de alquilendioxiheterociclo funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico usado en el método de invención puede ser también un copolímero de dos o más monómeros de alquilendioxiheterociclo funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico y copolímeros con otros monómeros de heterociclo copolimerizable. Entre los monómeros de heterociclo que pueden usarse para preparar estos copolímeros están tiofeno, bitiofeno, tertiofeno, 3-metiltiofeno, 3-alquiltiofeno (alquilo = C2 a C20), 3-metoxitiofeno, 3-alcoxitiofeno (alcoxi = C2 a C20), 3,4-etilendioxitiofeno, 3,4-propilendioxitiofeno, 3,4-butilendioxitiofeno, pirrol, bipirrol, 3-metilpirrol, 3-alquilpirrol (alquilo = C2 a C20), 3-metoxipirrol, 3-alcoxipirrol (alcoxi = C2 a C20), 3,4-etilendioxipirrol, 3,4-propilendioxipirrol, 3,4-butilendioxipirrol, N-metilpirrol, N-alquilpirrol (alquilo = C2 a C20), N-metil-3,4-etilendioxipirrol, N-alquil-3,4-etilendioxipirrol (alquilo = C2 a C20), N-metil-3,4-propilendioxipirrol, N-alquil-3,4-propilendioxipirrol (alquilo = C2 a C20), carbazol, N-metilcarbazol y N-alquilcarbazol (alquilo = C2 a C20). Un experto puede reconocer cual de los monómeros de este grupo puede copolimerizarse con cualquier compuesto individual o combinación de monómeros de alquilendioxiheterociclo funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico de la invención. Un experto puede identificar otros monómeros heterocíclicos conocidos que pueden copolimerizarse con los monómeros de alquilendioxiheterociclo funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico.

Los nuevos homopolímeros de poli(alquilendioxiheterociclo)s funcionalizados con derivados de ácido policarboxílico tienen la estructura general:



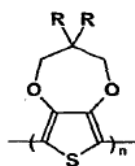
en donde n es 10 a 1.000; x es 0 a 3; X es S, O o NR'''; y R es independientemente H,  $-(CH_2)_m-YC(O)R'$ ,  $-(CH_2)_m-C(O)YR'$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vYC(O)R'$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vC(O)YR'$ ,  $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wYC(O)R']_{3-z}$  o  $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wC(O)YR']_{3-z}$  donde al menos dos grupos R son  $-(CH_2)_m-YC(O)R'$ ,  $-(CH_2)_m-C(O)YR'$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vYC(O)R'$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vC(O)YR'$ ,  $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wYC(O)R']_{3-z}$  o  $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wC(O)YR']_{3-z}$ ; m es 1 a 8; y es 0 a 2; z es 0 a 2; y+z es 0 a 2; w es 1 a 8; v es 2 a 8; Y es O, R' es un grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, y R''' es H, grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, arilo, bencilo, alquilarilo,  $CH_2C(O)OR''''$  o  $CH_2O(C)R''''$  donde R'''' es H, grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, arilo, bencilo o alquilarilo. La solubilidad deseada en disolventes orgánicos se alcanza cuando al menos dos sustituyentes, R, no son hidrógeno aunque los sustituyentes contienen un derivado de ácido carboxílico. Estos nuevos polímeros se preparan a partir de los correspondientes monómeros nuevos donde los enlaces entre unidades de repetición de los polímeros se sustituyen por enlaces a átomos de hidrógeno en los monómeros. Las rutas sintéticas de estos monómeros y polímeros se dan mediante ejemplos específicos posteriormente.

Después de formar una película del poli(alquilendioxiheterociclo) funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico, el polímero puede convertirse en un poli(alquilendioxiheterociclo) funcionalizado con polihidroxi, poliamino o ácido policarboxílico de la estructura complementaria dada por la fórmula (I) anterior en donde n es 10 a 1.000; x es 0 a 3; X es S, O o NR'''; y R es independientemente H,  $-(CH_2)_m-Z$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vZ$  o  $-(CH_2)_m-OCH_2[(CH_2)_wZ]_{3-z}$  donde al menos dos grupos R son  $-(CH_2)_m-Z$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vZ$  o  $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wZ]_{3-y-z}$ ; m es 1 a 8; y es 0 a 2; z es 0 a 2; y+z es 0 a 2; w es 1 a 8; v es 2 a 8, y Z es OH o C(O)OH; y R''' es H, grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, arilo, bencilo, alquilarilo,



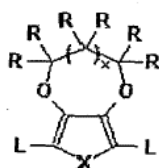
CH<sub>2</sub>C(O)OHR<sup>''''</sup> o CH<sub>2</sub>OH. La conversión puede llevarse a cabo con un ácido o base dependiendo de la funcionalidad a romper. El disolvente para el ácido o base puede ser agua, metanol, etanol, otros disolventes orgánicos o mezclas de los mismos, de manera que la película de poli(alquilendioxitiofeno) funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico de partida y la película final de poli(alquilendioxitiofeno) funcionalizado con polihidroxi, politiol, poliamino o ácido policarboxílico es insoluble. Cuando el poli(alquilendioxitiofeno) funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico se sustituye con un grupo R de -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>v</sub>C(O)YR', -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-OCH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>y</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub>YC(O)R']<sub>3-z</sub> o -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-OCH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>y</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub>C(O)YR']<sub>3-z</sub>, Y es O y R' tiene la estructura de alquilo ramificado -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>R<sup>''''</sup> donde R<sup>''''</sup> es una cadena alquilo de cadena lineal con 1 a 9 carbonos, el éster es susceptible a la ruptura por termólisis con la formación del ácido carboxílico y un alqueno.

10 Un poli(alquilendioxitiofeno) funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico preferido es un poli(propilendioxitiofeno) funcionalizado con multi-éster de la estructura:



15 en donde n es 10 a 1.000; R es independientemente -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-OC(O)R', -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-C(O)OR', -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>v</sub>OC(O)R' o -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-OCH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>y</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub>OC(O)R']<sub>3-z</sub>; m es 1 a 8; y es 0 a 2; z es 0 a 2; y+z es 0 a 2; w es 1 a 8; v es 2 a 8; y R' es un grupo alquilo de cadena lineal o ramificado de 1 a 12 carbonos. La saponificación de estos poli(propilendioxitiofeno)s funcionalizados con multi-éster da poli(propilendioxitiofeno)s funcionalizados con polihidroxi o poli(propilendioxitiofeno)s funcionalizados con ácido policarboxílico de la estructura complementaria dada mediante la fórmula anterior en donde n es 10 a 100; R es independientemente -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-OH, -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-C(O)OH, -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>v</sub>OH o -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-OCH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>y</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub>OH]<sub>3-z</sub>; m es 1 a 8; y es 0 a 2; z es 0 a 2; y+z es 0 a 2; w es 1 a 8 y v es 2 a 8. Las variaciones de los valores de m, v y w, cambiando el tamaño de la parte alquilo del grupo éster, R', y variando el número de grupos éster, 3-y-z por sustituyente, permite la variación en solubilidad y otras propiedades de los polímeros. Se cree que la simetría del poli(propilendioxitiofeno) funcionalizado con polihidroxi regioregular o poli(propilendioxitiofeno) funcionalizado con ácido policarboxílico contribuye a las propiedades deseadas de la película insoluble.

25 Los poli(alquilendioxitiofeno)s funcionalizados con derivado de ácido policarboxílico y todos los copolímeros pueden prepararse mediante la polimerización de nuevos monómeros heterocíclicos que pueden polimerizarse mediante cualquier técnica de polimerización disponible que incluye cualquier método catalítico, electrolítico, termolítico, u otro método inducido químicamente. Usando los métodos de polimerización conocidos apropiados, los monómeros pueden tener cualquiera de la siguiente estructura:



30 donde x es 0 a 3; X es S, O o NR<sup>''''</sup>; L es H, I, Br, Cl, OC(O)CF<sub>3</sub> o B(OR<sup>''''</sup>)<sub>2</sub> donde R<sup>''''</sup> es H, metilo, etilo o los dos grupos R<sup>''''</sup> se combinan como extremos terminales de una unidad de etileno o propileno; y R es independientemente H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-YC(O)R', -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-C(O)YR', -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>v</sub>YC(O)R', -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>v</sub>C(O)YR', -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-OCH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>y</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub>YC(O)R']<sub>3-z</sub> o -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-OCH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>y</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub>C(O)YR']<sub>3-z</sub> donde al menos dos grupos R son -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-YC(O)R', -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-C(O)YR', -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>v</sub>YC(O)R', -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>v</sub>C(O)YR', -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-OCH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>y</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub>YC(O)R']<sub>3-z</sub> o -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-OCH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>y</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub>C(O)YR']<sub>3-z</sub>; m es 1 a 8; y es 0 a 2; z es 0 a 2; y+z es 0 a 2; w es 1 a 8; v es 2 a 8; Y es O, R' es grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, y R<sup>''''</sup> es H, grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, arilo, bencilo, alquilarilo, CH<sub>2</sub>C(O)OR<sup>''''</sup> o CH<sub>2</sub>OC(O)R<sup>''''</sup> donde R<sup>''''</sup> es H, grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, arilo, bencilo o alquilarilo.

45 Los poli(alquilendioxitiofeno)s funcionalizados con derivado de ácido policarboxílico pueden ser un copolímero de dos o más monómeros que dan las unidades de repetición de (alquilendioxitiofeno) funcionalizado descritas anteriormente. También puede ser un copolímero de uno o más monómeros que da las unidades de repetición de (alquilendioxitiofeno) funcionalizado descritas anteriormente y uno o más monómeros heterocíclicos. Entre los monómeros que pueden usarse para preparar estos copolímeros están tiofeno, bitiofeno, tertiofeno, 3-metiltiofeno, 3-alquiltiofeno (alquilo = C2 a C20), 3-metoxitiofeno, 3-alcoxitiofeno (alcoxi = C2 a C20), 3,4-etilendioxitiofeno, 3,4-propilendioxitiofeno, 3,4-butilendioxitiofeno, pirrol, biperol, 3-metilpirrol, 3-alquilpirrol (alquilo = C2 a C20), 3-metoxipirrol, 3-alcoxipirrol (alcoxi = C2 a C20), 3,4-etilendioxipirrol, 3,4-propilendioxipirrol, 3,4-butilendioxipirrol, N-

metilpirrol, N-alquilpirrol (alquilo = C2 a C20), N-metil-3,4-etilendioxi-*pirrol*, N-alquil-3,4-etilendioxi-*pirrol* (alquilo = C2 a C20), N-metil-3,4-propilendioxi-*pirrol*, N-alquil-3,4-propilendioxi-*pirrol* (alquilo = C2 a C20), carbazol, N-metilcarbazol y N-alquilcarbazol (alquilo = C2 a C20). Un experto en la técnica puede identificar fácilmente otros monómeros que pueden copolimerizarse en la práctica de esta invención con al menos uno de los (alquilendioxi-*heterociclo*)s funcionalizados con derivados de ácido policarboxílico descrito anteriormente. La proporción de los monómeros de (alquilendioxi-*heterociclo*) funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico en estos copolímeros puede oscilar de más que 99 por ciento a aproximadamente 20 o incluso 10 por ciento dependiendo de la longitud y la polaridad, ramificación, y otras características de la cadena lateral del derivado de ácido policarboxílico solubilizante.

Se espera que la invención tenga aplicación para usos como: capas de transporte de huecos en diodos orgánicos emisores de luz; electrocromo activo en ventanas electrocrómicas, espejos y pantallas; transistores de efecto de campo, súper-condensadores, baterías, células fotovoltaicas y otros componentes electrónicos; papel electrónico; conductores anti-estáticos; y conductores transparentes. Las características de la preparación de compuestos, práctica del método, y caracterización de los polímeros para algunas realizaciones de la invención se presentan en ejemplos no limitantes y se proporcionan con propósitos de ilustración y no abarcan todo el alcance de la invención.

#### Ejemplo 1

Se sintetizaron 3,4-propilendioxi-*fenos* (ProDOTs) derivados con éster por sustitución de 3,3-bis(bromometil)-3,4-dihidro-2*H*-*tieno*[3,4-*b*][1,4]dioxepina (ProDOT(CH<sub>2</sub>Br)<sub>2</sub>) con ácidos carboxílicos usando K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como se muestra en la Fig. 1. Esta reacción produce ésteres que pueden hidrolizarse para dar 3,3-bis(hidroximetil)-3,4-dihidro-2*H*-*tieno*[3,4-*b*][1,4]dioxepina (ProDOT(CH<sub>2</sub>Br)<sub>2</sub>) (ProDOT(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>) en buen rendimiento. El ProDOT(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> puede ser un bloque de construcción versátil hacia nuevas estructuras ProDOT y puede mejorar todos los rendimientos de compuestos sintetizados por la eterificación de Williamson de ProDOT(CH<sub>2</sub>Br)<sub>2</sub>.

#### Ejemplo 2

Un segundo método usado para sintetizar ProDOTs sustituidos con éster comienza con la síntesis de alcoholes a partir de ProDOT(CH<sub>2</sub>Br)<sub>2</sub> seguido de acilación. ProDOT(CH<sub>2</sub>OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OH), 3,3-bis(3-hidroxi-*propoximetil*)-3,4-dihidro-2*H*-*tieno*[3,4-*b*][1,4]dioxepina se sintetizó haciendo primero una disolución alcoxí de 10 equivalentes de 1,3-propanodiol añadiendo 0,25 eq de sodio al diol. Después se añadió una disolución de ProDOT(CH<sub>2</sub>Br)<sub>2</sub> 1,5 M en DMF como se ilustra en la Fig. 2. Esta cantidad mínima de DMF se necesita para que la reacción funcione como intentos tempranos sin que falle. El exceso de 10 equivalentes de alcóxido de 1,3-propanodiol aseguró la formación del diol sobre la formación del anillo de ocho miembros. La adición de 0,25 equivalentes de sodio con respecto al diol lleva probablemente a una alta concentración de monoalcóxido y poca formación del dialcóxido. La reacción se completó en 48 horas como se determinó por TLC y el diol se purificó por cromatografía de columna. Se añadió cloruro de acilo de ácido hexanoico (4 equivalentes) a una disolución de ProDOT(CH<sub>2</sub>OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OH) en cloruro de metileno y trietilamina. Después de 1 hora, la reacción se completó, y después de generarlo, el aceite amarillo se purificó por cromatografía de columna para dar ProDOT(CH<sub>2</sub>OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>2</sub>, 3,3-bis(3-heptanoiloxi-*propoximetil*)-3,4-dihidro-2*H*-*tieno*[3,4-*b*][1,4]dioxepina, como un aceite claro.

#### Ejemplo 3

Se sintetizó ProDOT(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>) usando una metodología similar como se muestra en la Fig. 3. El alcohol, 2-hidroximetil-2-metilpropano-1,3-diol, se disolvió en una cantidad mínima de DMF. Se añadió entonces sodio (0,25 eq.) y se calentó a 100°C durante 1 hora para disolver. Una disolución 1,5 M de ProDOT(CH<sub>2</sub>Br)<sub>2</sub> en DMF se añadió entonces y se calentó toda la noche. Después de 24 horas, el material de partida se convirtió completamente, como se vio por TLC. Se añadió agua al matraz de reacción y el producto se extrajo cinco veces, monitorizando la existencia del producto mediante observación de la absorbancia ultravioleta del extracto en placas de TLC. Después de cinco extracciones, la absorbancia UV del cloruro de metileno fue mínima. Se purificó el ProDOT(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>) para dar un aceite claro y se sometió a 6 equivalentes de cloruro de acilo de ácido hexanoico, y después de 1 hora, la reacción se completó.

#### Ejemplo 4

Se sintetizaron PProDOTs sustituidos con éster mediante polimerización oxidativa usando FeCl<sub>3</sub> como se muestra en la Fig. 4. La reacción se llevó a cabo añadiendo una disolución de FeCl<sub>3</sub>/NO<sub>2</sub>Me a una disolución de monómero/CHCl<sub>3</sub> cambiando el color de claro a verde a negro durante la adición. La reacción se hizo marchar a temperatura ambiente y durante solo 1 hora para minimizar la hidrólisis de los ésteres en el ambiente ácido. La hidracina redujo el polímero, volviendo inmediatamente el color de negro a rojo fluorescente brillante. Las eficacias cuánticas de fotoluminiscencia de tolueno del oligoéter y polímeros de éster se enumeran en la Tabla 1. Se añadió entonces cloroformo y la disolución roja se lavó con HCl 1M para eliminar el agente oxidante. El disolvente se eliminó y el sólido púrpura resultante se disolvió de nuevo en cloroformo y precipitó en metanol. La filtración dio el polímero puro, que era soluble en disolventes comunes tales como tolueno y THF además de acetato de etilo.

Tabla 1. Picos tomados a partir de los espectros de absorbancia y fotoluminiscencia y eficacias cuánticas de disoluciones de polímero en tolueno.

	$\lambda_{\text{(absorbancia)}}$	$\lambda_{\text{(fl)}}$	$\Phi_{\text{fl}}$
PProDOT(CH <sub>2</sub> OC(O)C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>2</sub>	535	604, 656	0,24
PProDOT(CH <sub>2</sub> OC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> OC(O)C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub>	538	602, 652	0,30
ProDOT(CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> OC(O)C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	531	595, 645	0,32

## Ejemplo 6

Los espectros RMN de protones de ProDOT(CH<sub>2</sub>OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OC(O)C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub> y ProDOT(CH<sub>2</sub>OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OC(O)C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub> se muestran en la Fig. 5. De nuevo, la principal diferencia entre el monómero y el polímero es la ausencia de la señal del protón tienilo (a) y la anchura de los picos en el espectro del polímero. Los protones en el puente ProDOT (b) están desapantallados en el polímero en comparación con el monómero en 0,15 ppm y la señal solapa con los protones de metileno unidos al oxígeno del éster (f). Los protones del alcoximetileno (c y d) a 3,50 ppm solapan el uno con el otro tanto en el polímero como en el monómero y existe un hombro en el espectro del polímero a 3,6 ppm, indicativo de un desplazamiento campo abajo de los protones de metileno cercanos al anillo de propileno (c). Los protones de metileno a 2,3, 1,9, 1,6, 1,3 y 0,9 ppm (g, e, h, i, j respectivamente) dan diseños de desdoblamiento como se espera en el espectro de monómero, que caen a la misma frecuencia para el polímero, aunque no se resuelven. El desplazamiento campo arriba es más evidente para los protones más cercanos al esqueleto del polímero. Un pico que corresponde al agua procedente de cloroformo deuterado cae a 1,5 ppm, cerca del multiplete de los protones de metileno (e).

## Ejemplo 7

Los pesos moleculares de todos los polímeros sintetizados se estimaron por GPC frente a patrones de poliestireno y se enumeran en la Tabla 2. Los valores del grado de polimerización promedio en número ( $X_n$ ) caen entre 13 y 30 anillos. Las polidispersiones fueron todas menores que 2 después de la purificación por precipitación, con todas teniendo valores similares de PDI.

Tabla 2. Estimación de peso molecular (g/mol) por GPC de PProDOTs sustituidos con oligoésteres.

	$M_n$	$M_w$	$X_n$	PDI
PProDOT(CH <sub>2</sub> OC(O)C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub>	9.000	13.300	20	1,5
PProDOT(CH <sub>2</sub> OC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> OC(O)C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub>	12.300	19.300	24	1,6
ProDOT(CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> OC(O)C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	10.900	16.500	13	1,5

## Ejemplo 8

El análisis termogravimétrico de todos los polímeros se llevó a cabo barriendo de 50°C a 800°C a 20°C/minuto. No se observó evidencia de degradación por debajo de 150°C en todos los casos. Existe un comienzo de pérdida de peso entre 290°C y 320°C. Los sustituyentes éster no se rompieron térmicamente, sino que el polímero se degradó de forma continua. Los barridos DSC de -150 a 100°C a 10°C/min estuvieron ausentes de transiciones para los PProDOTs sustituidos con oligoéter.

## Ejemplo 9

La espectroscopia de absorbancia y fluorescencia de la disolución se llevó a cabo en polímeros en tolueno. Los PProDOTs sustituidos con éster muestran solo un pico no resuelto en el espectro de absorbancia y dos picos en el espectro de fotoluminiscencia, como se ve para PProDOT(CH<sub>2</sub>OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>2</sub> en la Fig. 6. Los picos además de las eficacias cuánticas, se enumeran en la Tabla 3. La estructura fina en el espectro de fotoluminiscencia es debido al acoplamiento vibrónico, mientras que los picos de absorbancia se entienden menos. Las eficacias cuánticas fueron menores (25-30%) en general en comparación a los polímeros sintetizados por metátesis de Grignard (30-50%), posiblemente debido a las diferentes solubilidades en tolueno o apagado de fluorescencia por impurezas de hierro. El PProDOT(CH<sub>2</sub>OC(O)C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub> sustituido con éster mostró eficacias cuánticas de 0,22-0,24. Los PProDOT(CH<sub>2</sub>OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OC(O)C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub> y PProDOT(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>OC(O)C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> más voluminosos mostraron mayores eficacias cuánticas, probablemente debido a menor agregación de la cadena de polímero.

Las disoluciones de PProDOT(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>OC(O)C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> fueron rojas-naranjas, un desplazamiento azul a 5-10 nm de la  $\lambda_{\text{max}}$  en comparación a los otros polímeros, que son rojo brillante.

Tabla 3. Picos tomados a partir de los espectros de absorbancia y fotoluminiscencia y eficacias cuánticas de las disoluciones de polímero en tolueno.

	$\lambda_{\text{(absorbancia)}}$	$\lambda_{\text{(fl)}}$	$\Phi_{\text{fl}}$
PProDOT(CH <sub>2</sub> OC(O)C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>2</sub>	535	604, 656	0,24
PProDOT(CH <sub>2</sub> OC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> OC(O)C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub>	538	602, 652	0,30
ProDOT(CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> OC(O)C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	531	595, 645	0,32

## Ejemplo 10

Los PProDOTs sustituidos con éster se moldearon por pulverización en portaobjetos de cristal recubiertos con ITO a partir de disoluciones de tolueno, se secaron al vacío, y después se sumergieron en una disolución de KOH 0,1 M metanol y se calentaron a 60°C durante 1 hora para eliminar los grupos éster. La disolución se volvió rosa claro después de media hora de calentamiento en el caso de PProDOT(CH<sub>2</sub>OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OC(O)C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub> y PProDOT(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>OC(O)C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, indicando ligera solubilidad del polímero hidrolizado, mientras que PProDOT(CH<sub>2</sub>OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>2</sub> no decoloró la disolución. Las películas tratadas de todos los polímeros fueron insolubles en disolventes no polares, acetato de etilo y agua. En los casos de PProDOT(CH<sub>2</sub>OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>2</sub> y PProDOT(CH<sub>2</sub>OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OC(O)C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>, las películas de polímero son azul-púrpura, las cuales permanecen en el mismo color perceptible después de la metanólisis de los ésteres, con un intervalo de banda de 1,8 eV. En contraste, las disoluciones de PProDOT(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>OC(O)C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> se moldean por pulverización para formar películas de color Burdeos que tienen un intervalo de banda mayor que todos los demás polímeros a 2,0 eV con una  $\lambda_{\text{max}}$  de 541 nm. (a). La Fig. 7 muestra los espectros electrónicos de la película moldeada por pulverización de PProDOT(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>OC(O)C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> y PProDOT(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Después de la metanólisis, la película cambia de color a un azul-púrpura con un intervalo de banda ligeramente menor de 1,95 eV y muestra dos picos a 595 y 556 nm, un desplazamiento rojo considerable en comparación con el espectro del polímero sustituido con éster. La película se enfría entonces, se lava con metanol, y se seca al vacío a 50°C. El cambio de color sugiere que los ésteres disminuyen la longitud de conjugación eficaz del polímero debido al volumen estérico. Esto se alivia con la eliminación del éster, dando por resultado un intervalo de banda menor (1,95 eV), un desplazamiento rojo del espectro electrónico, y un color perceptible diferente.

## Ejemplo 11

Los polímeros insolubles sustituidos con alcohol se caracterizaron por espectroscopia IR. La Fig. 8 compara los espectros IR de ProDOTs sustituidos con éster y alcohol junto con los polímeros. Los ésteres muestran una fuerte absorbancia a 1740 cm<sup>-1</sup>, que corresponde al tramo carbonilo. Este pico desaparece con la saponificación mientras que aparece un tramo OH a 3350 cm<sup>-1</sup>, indicando que los ésteres se han convertido totalmente a alcoholes en el estado sólido. Se observan pequeños cambios en los espectros IR entre el polímero y el monómero sustituido con éster y alcohol con la excepción de la desaparición de un pico a 3110 cm<sup>-1</sup>, que corresponde al tramo C-H del anillo tiofeno. Esto es evidencia adicional de un peso molecular considerable.

## Ejemplo 12

Las películas moldeadas por pulverización se saponificaron y las películas PProDOT sustituidas con alcohol resultantes también se caracterizaron. PProDOT(CH<sub>2</sub>OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>2</sub>, PProDOT(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>OC(O)C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> y PProDOT(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> podría intercambiarse de forma reversible entre el estado oxidado y neutro mientras el estado oxidado de PProDOT(CH<sub>2</sub>OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OC(O)C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>, PProDOT(CH<sub>2</sub>OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OH)<sub>2</sub> y PProDOT(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>OC(O)C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, se disuelven en agua, carbonato de propileno y acetonitrilo, y por lo tanto no se estudiaron. La solubilidad de la forma oxidada de polímeros sustituidos con éster y alcohol acoplados con la insolubilidad en disolventes no polares, puede ser ventajosa para el procesamiento de las capas de transporte de huecos en la fabricación de dispositivos electrónicos tales como diodos poliméricos emisores de luz y dispositivos fotovoltaicos.

Las películas de PProDOT(CH<sub>2</sub>OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>2</sub> se formaron o bien por electrodeposición potenciostática a 1,2 V o por moldeado por pulverización a partir de disolución de tolueno. Se encontró que el E<sub>1/2</sub> para ambos tipos de películas era aproximadamente 0,0 V, intercambiando el color de azul-púrpura a transmisivo. Las películas se trataron entonces por inmersión en KOH 0,1M en metanol y se calentaron a 60°C durante 1 hora. Después del enfriamiento, lavado de las películas en metanol y secado sobre una corriente de argón, las películas se examinaron por voltametría cíclica, como se ve en la Fig. 9 y el porcentaje de luminancia relativa se superpone en la respuesta de corriente para analizar la relación entre el cambio de color y la respuesta de corriente. Las películas se intercambian entre un estado neutro azul oscuro coloreado a un estado oxidado transmisivo con un cambio en la luminancia relativa de ( $\Delta\%$ ) del 42%. El comienzo del cambio de color se da a un potencial inusualmente bajo de -0,6 V, mucho menor que el polímero de éster análogo u otros PProDOTs (véase sección 5.3.1). Ésta es una indicación del gran intervalo de ambientes químicos y longitudes de conjugación efectivas influidas por los sustituyentes de diol. El procedimiento redox es amplio, haciendo difícil la asignación de E<sub>1/2</sub>.

## Ejemplo 13

Se llevó a cabo la espectroelectroquímica, como se ve en la Fig. 10, en una película con moldeada por pulverización de PProDOT(CH<sub>2</sub>OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>2</sub> además de una película de PProDOT(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> para estudiar como el procedimiento de saponificación afecta a las propiedades electrónicas del polímero resultante. Se observa poco cambio entre los dos polímeros. Los polímeros neutros tienen ambos intervalos de banda de 1,8 eV con λ<sub>max</sub> de 567 nm y estructura fina similar. Sobre la oxidación, el polímero sustituido con alcohol empieza a cambiar de color a potenciales de 300 mV menores que el polímero sustituido con éster. Esto era consecuente con los estudios de luminancia y ciclovoltametría realizados y vistos en la Fig. 9, donde el comienzo de la respuesta de corriente y el cambio de color se da a potenciales sorprendentemente bajos.

## Ejemplo 14

Los estudios de intercambio se llevaron a cabo en películas de PProDOT sustituidas con éster y alcohol a la λ<sub>max</sub> del polímero y las medidas se enumeran en la Tabla 4. Las relaciones de contraste de PProDOT(CH<sub>2</sub>OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>2</sub> y PProDOT(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> fueron aproximadamente 60% y los tiempos de intercambio estuvieron por debajo de un segundo. La eficacia de coloración del compuesto (CE) del polímero de éster fue esencialmente mayor que la del polímero de alcohol, que es consecuente con otro trabajo que determinó que el aumento de tamaño de los grupos sustituyentes en PProDOTs aumenta las eficacias de coloración del compuesto de dos a tres veces. El ProDOT(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>OC(O)C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> tiene además una alta eficacia de coloración incluso aunque el tiempo de intercambio sea mucho más lento. La relación de contraste es menor, vista típicamente cuando el π-π\* es amplio. Todas las películas pueden intercambiarse más de 20 veces sin pérdida esencial de electroactividad y contraste entre estados.

Tabla 4. Propiedades electrocrómicas de PProDOTs sustituidos con éster y alcohol.

	% ΔT	t (s)	CE
PProDOT(CH <sub>2</sub> C(O)OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>2</sub>	63	0,8	660
PProDOT(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	57	0,9	396
PProDOT(CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> OC(O)C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	48	3,6	703

## Ejemplo 15

Los PProDOTs sustituidos con alcohol se estudiaron como capas de transporte de huecos en diodos de emisión de luz con MEH-PPV como el polímero de emisión. Primero, los PProDOTs sustituidos con éster se moldearon por centrifugado en portaobjetos de cristal recubiertos de ITO seguido por desfuncionalizado con KOH en metanol, se lavaron con metanol, y se secaron al vacío durante dos horas a 55°C. Después el polímero de emisión, MEH-PPV, se moldeó por centrifugado en la parte superior de la película insoluble de PProDOT sustituida con alcohol y se caracterizaron los dispositivos, como se muestra en la Fig. 11. Una eficacia cuántica externa de 0,05% se alcanzó para películas finas de PProDOT(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> a 6 V donde el flujo de corriente es 180 mA/cm<sup>2</sup>. Se encontró que la luminancia aumenta con el aumento de voltaje y alcanzó un valor máximo de 650 cd/m<sup>2</sup> a 10 V. Estos resultados iniciales muestran que el PProDOT(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> puede ser un candidato potencial como una capa de transporte de huecos en PLEDs. Los tres PProDOTs sustituidos con alcohol se ensayaron de esta manera y se compararon con PEDOT-PSS. Todos los dispositivos dieron valores similares con la luminancia alcanzando valores máximos de 30-40 cd/m<sup>2</sup> y eficacias cuánticas externas de 0,3%. Esto proporciona la prueba de concepto de que estas películas pueden usarse como capas de transporte de huecos en diodos poliméricos de emisión de luz y se han mostrado que trabajan igual que PEDOT-PSS por comparación directa.

## Ejemplo 16

La síntesis de 3,3-bis(2,2-metilen(dodecil-carboxilato))-3,4-dihidro-2*H*-tieno[3,4-*b*][1,4]-dioxepina [ProDOT(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub>] se llevó a cabo en tres etapas a partir de 3,3-bis(bromometil)-3,4-dihidro-2*H*-tieno[3,4-*b*][1,4]dioxepina (ProDOT(CH<sub>2</sub>Br)<sub>2</sub>) como se ilustra en la Fig. 12.

En la primera etapa, ProDOT(CH<sub>2</sub>Br)<sub>2</sub> (6 g, 17,5 mmoles) y cianuro sódico (2,6 g, 52,6 mmoles) se cargaron en un matraz de 3 cuellos de 250 mL equipado con un condensador bajo atmósfera de argón. Después se transfirió por cánula DMF anhidro (50 mL) al matraz y la mezcla se agitó a 115°C durante 24 h. Después de enfriar a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se vertió en agua (200 mL) y se extrajo tres veces con diclorometano (3x80 mL), la fase orgánica se lavó con agua tres veces (3x50 mL) y se secó sobre Mg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se eliminó el diclorometano por evaporación rotatoria y el aceite amarillo resultante se cargó en una columna de cromatografía de sílice en fase normal empleando diclorometano/éter de petróleo (4:0,5) como eluyente. Después de eliminar el disolvente, el producto 3,3-bis(cianometil)-3,4-dihidro-2*H*-tieno[3,4-*b*][1,4]-dioxepina ProDOT(CH<sub>2</sub>CN)<sub>2</sub> se volvió a disolver en

etanol y se obtuvo como un sólido cristalino blanco después de la evaporación por rotación de la mezcla de eluyente en rendimiento de 56 por ciento.

5 En la segunda etapa, se cargó ProDOT(CH<sub>2</sub>CN)<sub>2</sub> (50 mg, 0,183 mmoles) en un matraz de 3 cuellos de 250 mL equipado con un condensador. Se vertió una disolución de hidróxido sódico (2M en Agua/Etilenglicol (1:1)) en el matraz y la mezcla se agitó a 107°C durante 12 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, se usó una disolución de HCl (0,5M en Agua) para dejar la mezcla a un pH ~ 3-4. La mezcla se extrajo entonces tres veces con éter (3x40 mL), la fase orgánica se lavó con agua tres veces (3x30 mL) y se secó sobre Mg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se eliminó el éter por evaporación rotatoria y el aceite amarillo resultante se cargó en una columna de cromatografía de sílice en fase normal empleando acetato de etilo puro como eluyente. Después de la eliminación de acetato de etilo el producto ProDOT(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> se aísla como sólido.

10 El ProDOT(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub> se formó por la condensación de ProDOT(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> (0,500 g, 1,78 mmoles) con 1-dodecanol (1,37 g, 7,35 mmoles) usando 1-etil-3-(3'-dimetilaminopropil)carbodiimida (2,1 g) y dimetilaminopiridina (1,34 g) en diclorometano seco (50 mL) a temperatura ambiente durante 3 horas. El producto ProDOT(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub> se aisló por cromatografía de sílice en fase normal eluyendo con hexano/acetato de etilo (6:1) para recuperar ProDOT(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub> en rendimiento del 98 por ciento (1,1 g, 1,74 mmoles).

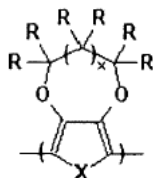
#### Ejemplo 17

20 La espectroelectroquímica se llevó a cabo, como se ve en la Fig. 13, en ProDOT(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub> y ProDOT(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> polimerizados electroquímicamente para dar películas de PProDOT(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub> y PProDOT(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>, respectivamente. Se observa poca diferencia entre los dos polímeros. Los polímeros neutros tienen ambos intervalos de banda de 1,8 eV con λ<sub>max</sub> de aproximadamente 572 nm y estructura fina similar con la excepción de que se observa un segundo máximo para el PProDOT(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub> neutro a aproximadamente 620 nm como un débil hombro en el espectro del PProDOT(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> neutro.

REIVINDICACIONES

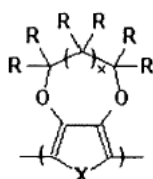
1. Un método para preparar un polímero o copolímero de alquilendioxiheterociclo desfuncionalizado que comprende las etapas de:

- 5 proporcionar una disolución que comprende un polímero o copolímero de alquilendioxiheterociclo funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico y al menos un primer disolvente, en donde las unidades de repetición de alquilendioxiheterociclo funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico del polímero o copolímero comprenden:



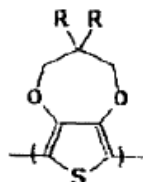
- 10 en donde x es 0 a 3; X es S, O o NR'''; y R es independientemente H,  $-(CH_2)_m-YC(O)R'$ ,  $-(CH_2)_m-C(O)YR'$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vYC(O)R'$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vC(O)YR'$ ,  $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wYC(O)R']_{3-z}$  o  $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wC(O)YR']_{3-z}$  donde al menos dos grupos R son  $-(CH_2)_m-YC(O)R'$ ,  $-(CH_2)_m-C(O)YR'$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vYC(O)R'$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vC(O)YR'$ ,  $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wYC(O)R']_{3-z}$  o  $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wC(O)YR']_{3-z}$ ; m es 1 a 8; y es 0 a 2; z es 0 a 2; y+z es 0 a 2; w es 1 a 8; v es 2 a 8; Y es O, R' es un grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, y R''' es H, grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, arilo, bencilo, alquilarilo,  $CH_2C(O)OR''''$  o  $CH_2OC(O)R''''$  donde R'''' es H, grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, arilo, bencilo o alquilarilo, y en donde una o más unidades de co-repetición se derivan de monómeros seleccionados a partir del grupo que consiste en tiofeno, bitiofeno, tertiofeno, 3-metiltiofeno, 3-alquiltiofeno (alquilo = C2 a C20), 3-metoxitiofeno, 3-alcoxitiofeno (alcoxi = C2 a C20), 3,4-etilendioxitiofeno, 3,4-propilendioxitiofeno, 3,4-butilendioxitiofeno, pirrol, bipirrol, 3-metilpirrol, 3-alquilpirrol (alquilo = C2 a C20), 3-metoxipirrol, 3-alcoxipirrol (alcoxi = C2 a C20), 3,4-etilendioxipirrol, 3,4-propilendioxipirrol, 3,4-butilendioxipirrol, N-metilpirrol, N-alquilpirrol (alquilo = C2 a C20), N-metil-3,4-etilendioxipirrol, N-alquil-3,4-etilendioxipirrol (alquilo = C2 a C20), N-metil-3,4-propilendioxipirrol, N-alquil-3,4-propilendioxipirrol (alquilo = C2 a C20), carbazol, N-metilcarbazol y N-alquilcarbazol (alquilo = C2 a C20); y en donde el primer disolvente se selecciona del grupo que consiste en cloroformo, cloruro de metileno, acetato de etilo, tolueno y tetrahidrofurano (THF);
- 15
- 20
- 25

desfuncionalizar el polímero o copolímero de alquilendioxiheterociclo funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico en presencia de una disolución que comprende un reactivo de ruptura y un segundo disolvente que comprende agua o un alcohol en un polímero o copolímero de alquilendioxiheterociclo desfuncionalizado en donde las unidades de repetición de alquilendioxiheterociclo desfuncionalizado comprenden:



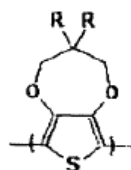
- 30 en donde x es 0 a 3; X es S, O o NR'''; y R es independientemente H,  $-(CH_2)_m-Z$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vZ$  o  $-(CH_2)_m-OCH_2[(CH_2)_wZ]_{3-z}$  donde al menos dos grupos R son  $-(CH_2)_m-Z$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vZ$  o  $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wZ]_{3-y-z}$ ; m es 1 a 8; y es 0 a 2; z es 0 a 2; y+z es 0 a 2; w es 1 a 8; v es 2 a 8, y Z es OH o C(O)OH; y R''' es H, grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, arilo, bencilo, alquilarilo,  $CH_2C(O)OR''''$  o  $CH_2OC(O)R''''$  donde R'''' es H, grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, arilo, bencilo o alquilarilo, con un grado de polimerización de 10 a 1.000, la fracción de unidades de alquilendioxiheterociclo funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico es 0,1 a 1,0, en donde el polímero o copolímero de alquilendioxiheterociclo desfuncionalizado es insoluble en el segundo disolvente.
- 35

- 40 2. El método según la reivindicación 1, en donde las unidades de repetición de alquilendioxiheterociclo funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico comprenden:



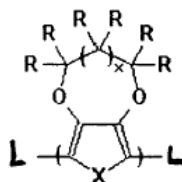
5 en donde R es  $-(CH_2)_m-YC(O)R'$ ,  $-(CH_2)_m-C(O)YR'$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vYC(O)R'$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vC(O)YR'$ ,  $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wYC(O)R']_{3-z}$  o  $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wC(O)YR']_{3-z}$ ; m es 1 a 8; y es 0 a 2; z es 0 a 2; y+z es 0 a 2; w es 1 a 8; v es 2 a 8; Y es O, R' es un grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos.

3. El método según la reivindicación 1, en donde las unidades de repetición de alquilendioxiheterociclo desfuncionalizado comprenden:



10 en donde R es  $-(CH_2)_m-Z$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vZ$  o  $-(CH_2)_m-OCH_2[(CH_2)_wZ]_{3-z}$ ; m es 1 a 8; y es 0 a 2; z es 0 a 2; y+z es 0 a 2; w es 1 a 8; v es 2 a 8, Z es OH o C(O)OH.

4. El método según la reivindicación 1, en donde dicho polímero o copolímero de alquilendioxiheterociclo funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico se prepara mediante polimerización de un monómero de la estructura:

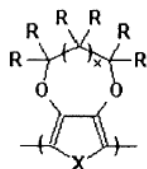


15 en donde x es 0 a 3, X es S, O o NR''', L es H, I, Br, Cl, OC(O)CF<sub>3</sub> o B(OR''''')<sub>2</sub> donde R'''''' es H, metilo, etilo o los dos grupos R'''''' se combinan como extremos terminales de una unidad de etileno o propileno; y R es independientemente H,  $-(CH_2)_m-YC(O)R'$ ,  $-(CH_2)_m-C(O)YR'$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vYC(O)R'$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vC(O)YR'$ ,  $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wYC(O)R']_{3-z}$  o  $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wC(O)YR']_{3-z}$  donde al menos dos grupos R son  $-(CH_2)_m-YC(O)R'$ ,  $-(CH_2)_m-C(O)YR'$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vYC(O)R'$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vC(O)YR'$ ,  $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wYC(O)R']_{3-z}$  o  $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wC(O)YR']_{3-z}$ ; m es 1 a 8; y es 0 a 2; z es 0 a 2; y+z es 0 a 2; w es 1 a 8; v es 2 a 8; Y es O, R' es un grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos; R'' es un grupo alquilo de cadena lineal, de cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 6 carbonos, y R''' es H, grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, arilo, bencilo, alquilarilo, CH<sub>2</sub>C(O)OR'''''' o CH<sub>2</sub>OC(O)R'''''' donde R'''''' es H, grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, arilo, bencilo o alquilarilo.

20

25

5. Un polímero o copolímero de alquilendioxiheterociclo funcionalizado con ácido policarboxílico que comprende de forma singular o en combinación unidades de repetición de alquilendioxiheterociclo funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico de la estructura:



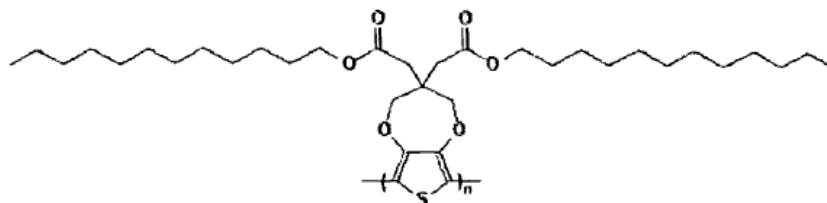
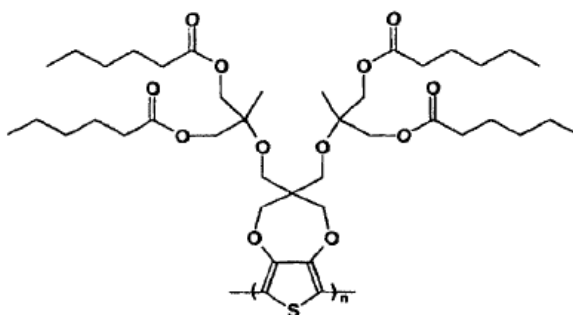
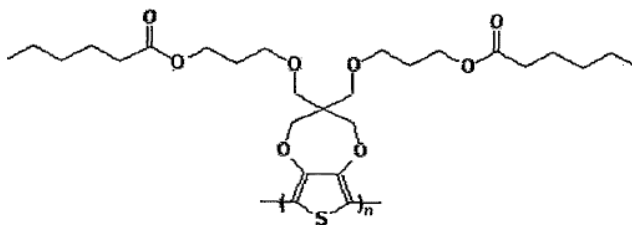
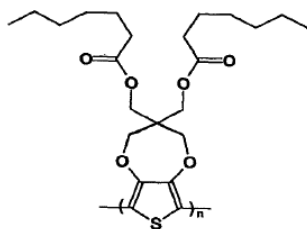
30 en donde x es 0 a 3; X es S, O o NR'''; y R es independientemente H,  $-(CH_2)_m-YC(O)R'$ ,  $-(CH_2)_m-C(O)YR'$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vYC(O)R'$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vC(O)YR'$ ,  $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wYC(O)R']_{3-z}$  o  $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wC(O)YR']_{3-z}$  donde al menos dos grupos R son  $-(CH_2)_m-YC(O)R'$ ,  $-(CH_2)_m-C(O)YR'$ ,  $-(CH_2)_m-O-$



5  $(CH_2)_vYC(O)R'$ ,  $-(CH_2)_m-OCH_2(CH_3)_y[(CH_2)_wZ]_{3-y-z}$ ; m es 1 a 8; y es 0 a 2; z es 0 a 2; y+z es 0 a 2, w es 1 a 8; v es 2 a 8; Y es O, R' es un grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, y R'' es H, grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, arilo, bencilo, alquilarilo,  $CH_2C(O)OH$ ,  $CH_2OH$ ,  $CH_2C(O)OR'''$  o  $CH_2OC(O)R'''$  donde R''' es H, grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, arilo, bencilo o alquilarilo; y

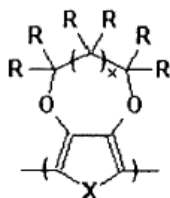
10 una o más unidades de repetición heterocíclica derivadas de los monómeros seleccionados a partir del grupo que consiste en tiofeno, bitiofeno, tertiofeno, 3-metiltiofeno, 3-alquiltiofeno (alquilo = C2 a C20), 3-metoxitiofeno, 3-alcoxitiofeno (alcoxi = C2 a C20), 3,4-etilendioxitiofeno, 3,4-propilendioxitiofeno, 3,4-butilendioxitiofeno, pirrol, bipirrol, 3-metilpirrol, 3-alquilpirrol (alquilo = C2 a C20), 3-metoxipirrol, 3-alcoxipirrol (alcoxi = C2 a C20), 3,4-etilendioxipirrol, 3,4-propilendioxipirrol, 3,4-butilendioxipirrol, N-metilpirrol, N-alquilpirrol (alquilo = C2 a C20), N-metil-3,4-etilendioxipirrol, N-alquil-3,4-etilendioxipirrol (alquilo = C2 a C20), N-metil-3,4-propilendioxipirrol, N-alquil-3,4-propilendioxipirrol (alquilo = C2 a C20), carbazol, N-metilcarbazol y N-alquilcarbazol (alquilo = C2 a C20), en donde el grado de polimerización del copolímero es 10 a 1.000 y la fracción de unidades de repetición de alquilendioxiheterociclo funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico es 0,1 a 1,0.

15 6. El poli(alquilendioxiheterociclo) funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico según la reivindicación 5, en donde el poli(alquilendioxiheterociclo) funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico comprende



20 en donde n es 10 a 1.000.

7. Un polímero o copolímero de alquilendioxiheterociclo funcionalizado con polihidroxi o ácido policarboxílico que comprende de forma singular o en combinación unidades de repetición de alquilendioxiheterociclo funcionalizado con polihidroxi o ácido policarboxílico de la estructura:

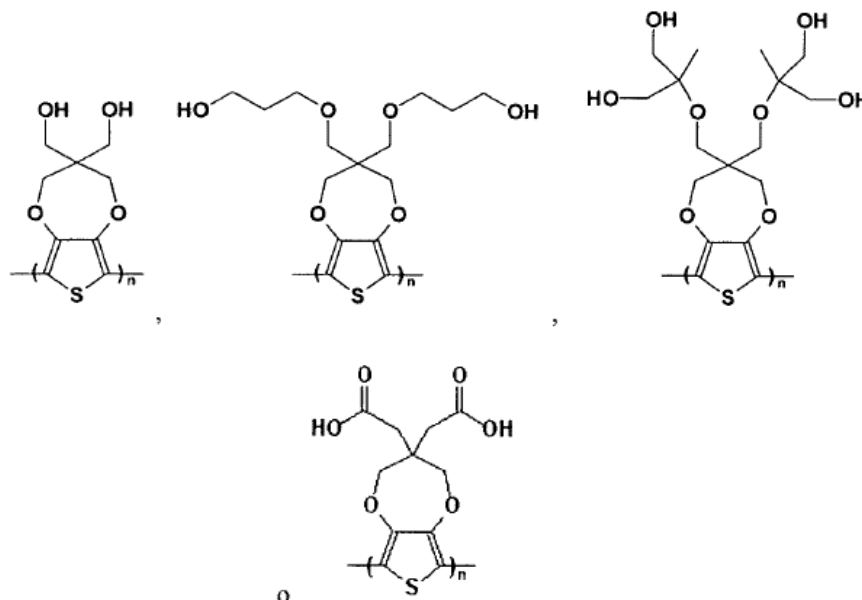


5 en donde x es 0 a 3; X es S, O o NR<sup>'''</sup>; y R es independientemente H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Z, -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>v</sub>Z o -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-OCH<sub>2</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub>Z]<sub>3-z</sub> donde al menos dos grupos R son -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Z, -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>v</sub>Z o -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-OCH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>y</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub>Z]<sub>3-y-z</sub>, m es 1 a 8; y es 0 a 2; z es 0 a 2; y+z es 0 a 2; w es 1 a 8; v es 2 a 8, y Z es OH o C(O)OH; y R<sup>'''</sup> es H, grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, arilo, bencilo, alquilarilo, CH<sub>2</sub>C(O)OH o CH<sub>2</sub>OH, y

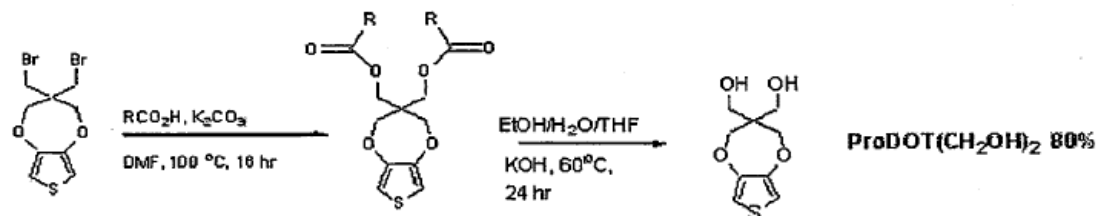
10 una o más unidades de repetición heterocíclica derivadas de los monómeros seleccionados a partir del grupo que consiste en tiofeno, bitiofeno, tertiofeno, 3-metiltiofeno, 3-alquiltiofeno (alquilo = C2 a C20), 3-metoxitiofeno, 3-alcoxitiofeno (alcoxi = C2 a C20), 3,4-etilendioxitiofeno, 3,4-propilendioxitiofeno, 3,4-butilendioxitiofeno, pirrol, biperrol, 3-metilpirrol, 3-alquilpirrol (alquilo = C2 a C20), 3-metoxipirrol, 3-alcoxipirrol (alcoxi = C2 a C20), 3,4-etilendioxipirrol, 3,4-propilendioxipirrol, 3,4-butilendioxipirrol, N-metilpirrol, N-alquilpirrol (alquilo = C2 a C20), N-metil-3,4-etilendioxipirrol, N-alquil-3,4-etilendioxipirrol (alquilo = C2 a C20), N-metil-3,4-propilendioxipirrol, N-alquil-3,4-propilendioxipirrol (alquilo = C2 a C20), carbazol, N-metilcarbazol y N-alquilcarbazol (alquilo = C2 a C20),

en donde el grado de polimerización del copolímero es 10 a 1.000 y la fracción de unidades de repetición de alquilendioxiheterociclo funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico es 0,1 a 1,0.

20 8. El polímero de alquilendioxiheterociclo funcionalizado según la reivindicación 7, en donde dicho poli(alquilendioxiheterociclo) funcionalizado con polihidroxi o ácido policarboxílico comprende

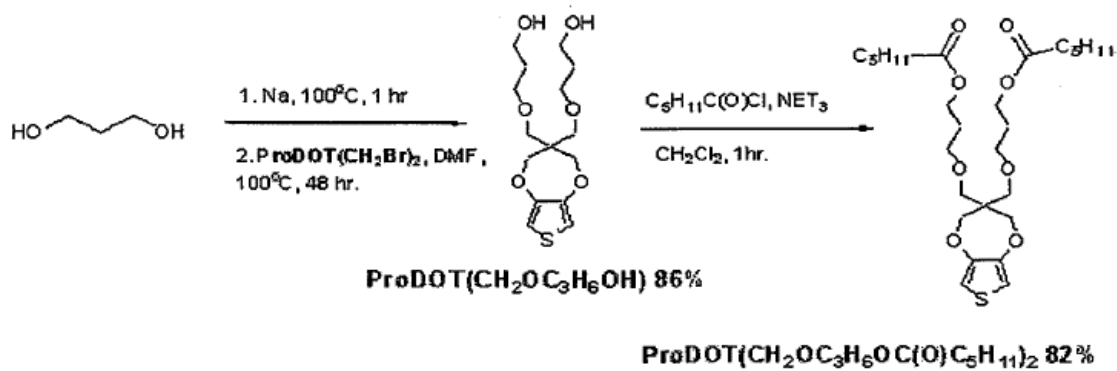


en donde n es 10 a 1.000.



**R= -C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> ProDOT(CH<sub>2</sub>OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>2</sub> 78%**  
**R= -Et ProDOT(CH<sub>2</sub>OC(O)Et)<sub>2</sub> 89%**

*Fig. 1*



*Fig. 2*

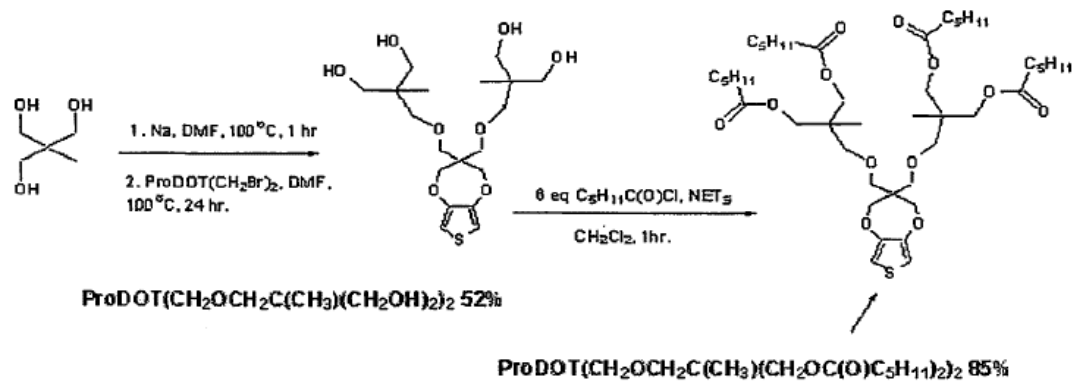


Fig. 3

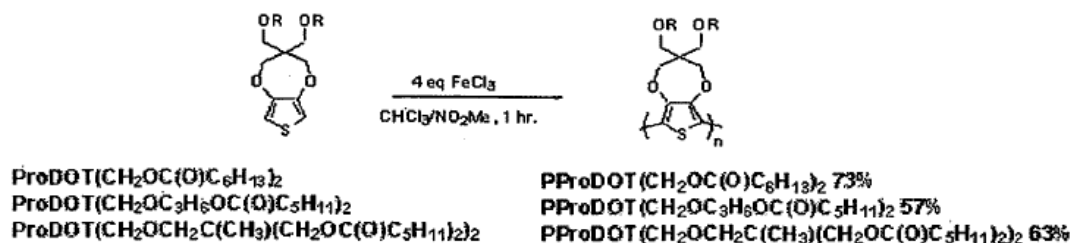
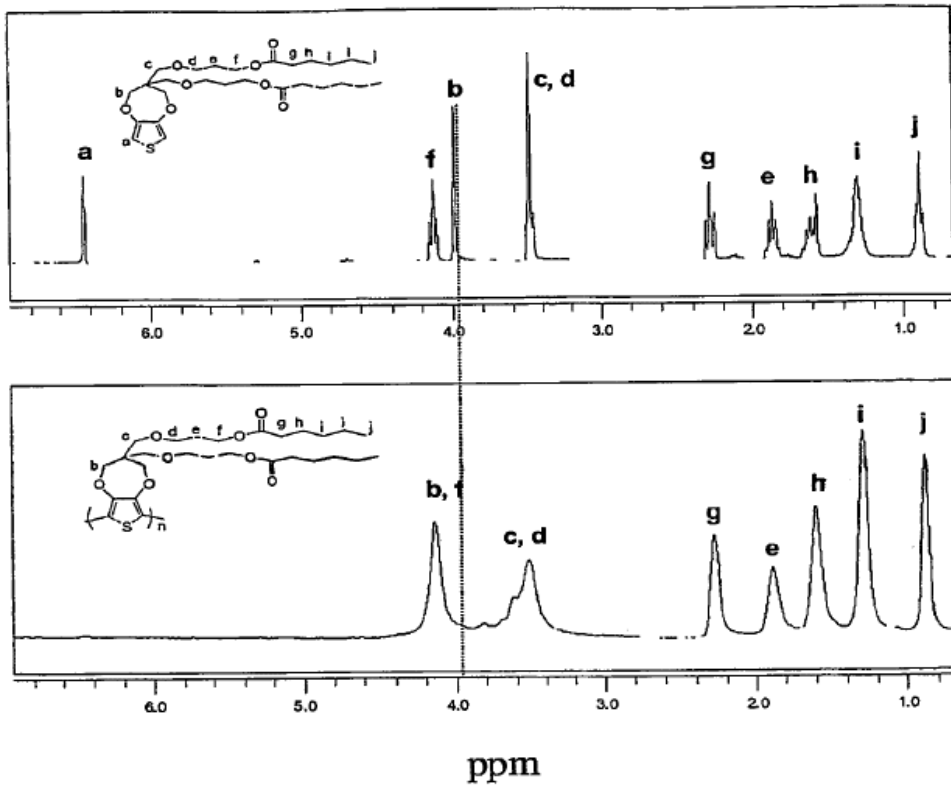
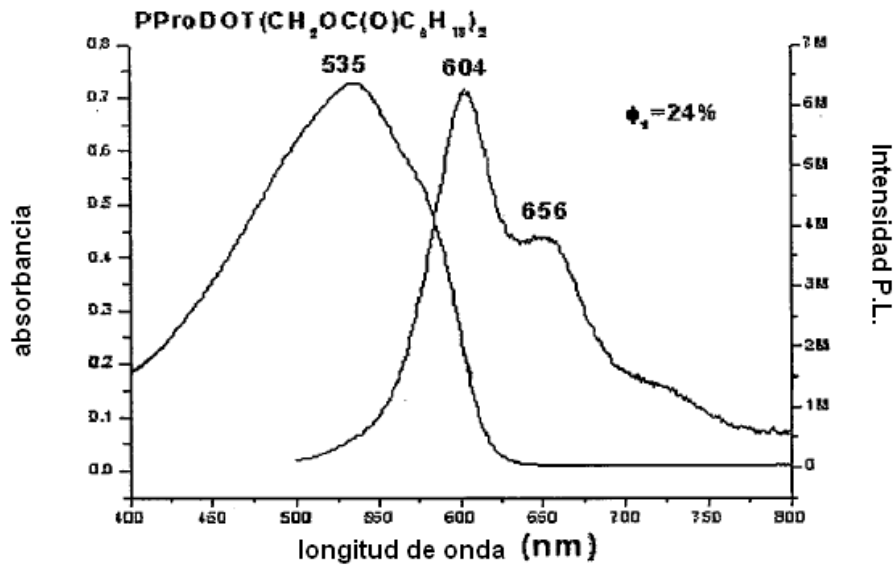


Fig. 4



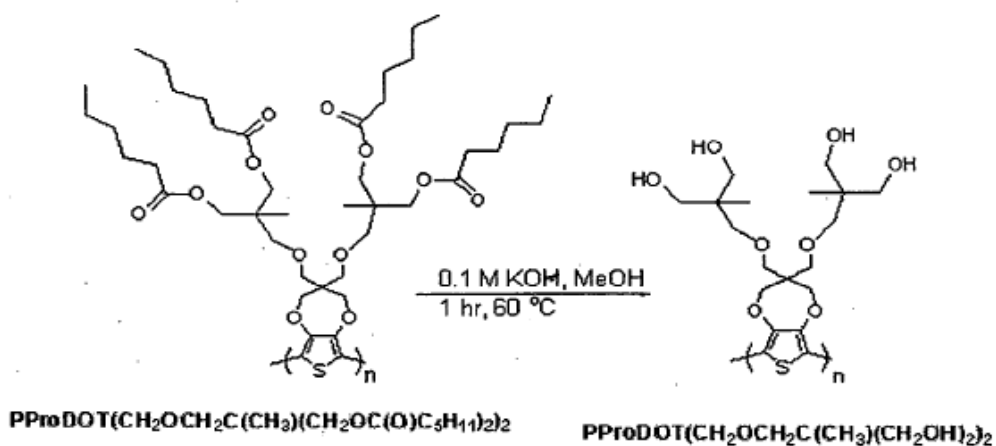
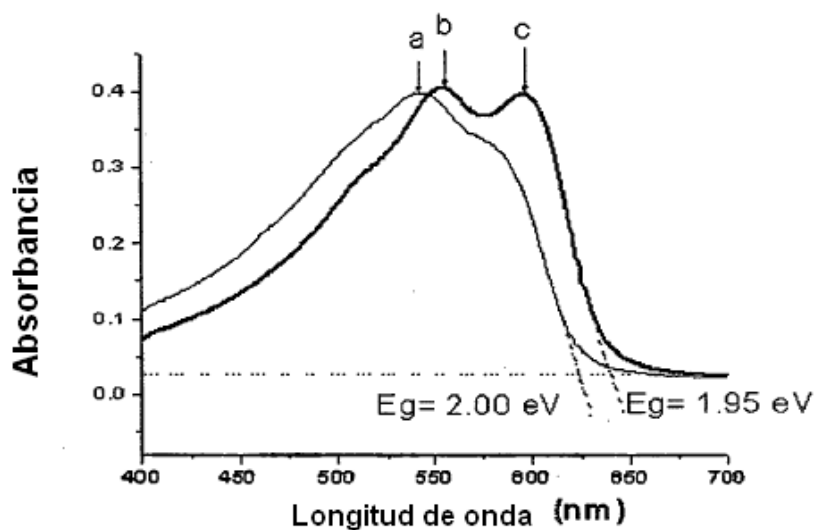
$^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de (arriba) ProDOT(CH<sub>2</sub>OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OC(O)C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>  
y (abajo) PProDOT(CH<sub>2</sub>OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OC(O)C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>.

*Fig. 5*



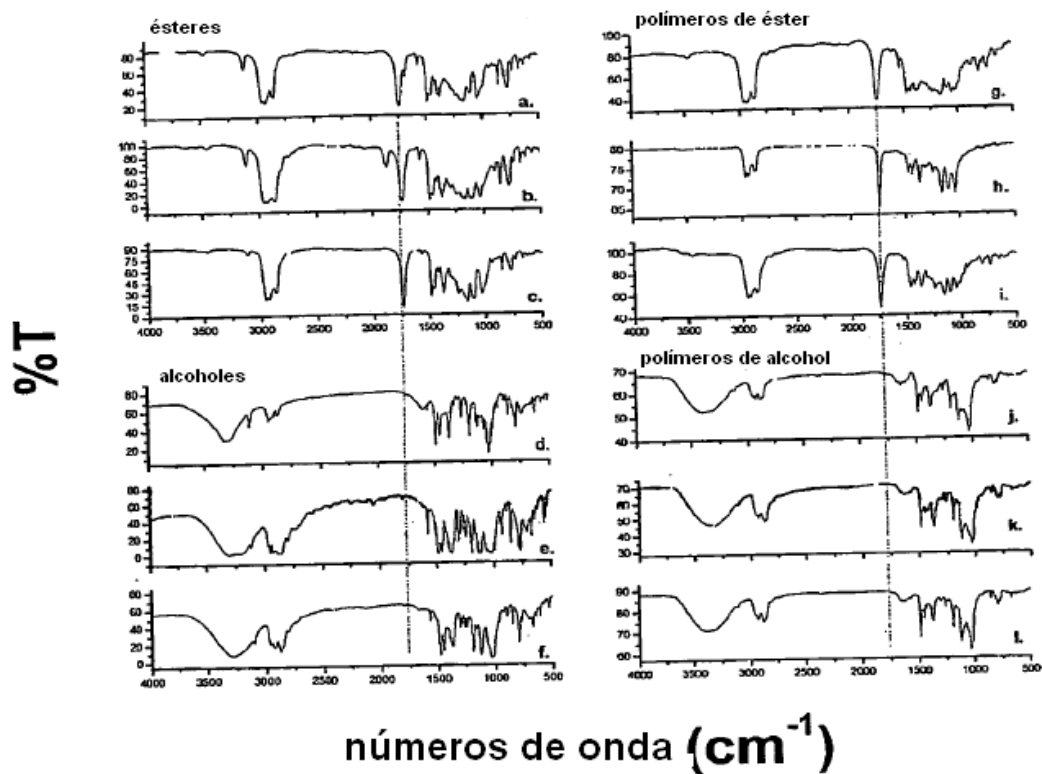
Espectro de absorción UV-visible (izquierda) superpuesto sobre el espectro de emisión de fluorescencia (derecha) de una disolución de tolueno de PProDOT(CH<sub>2</sub>OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>2</sub>.

*Fig. 6*



Espectros UV-vis de una película moldeada por pulverizado de ProDOT(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>OC(O)C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (línea fina, a = λ<sub>max</sub> = 541 nm) y una película tratada con KOH 0,1M a 60°C durante 1 h seguido de enfriamiento, lavado en metanol y secado al vacío a 50°C durante cuatro horas para formar PProDOT(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (línea gruesa, b = 556 nm, c = 597 nm).

*Fig. 7*

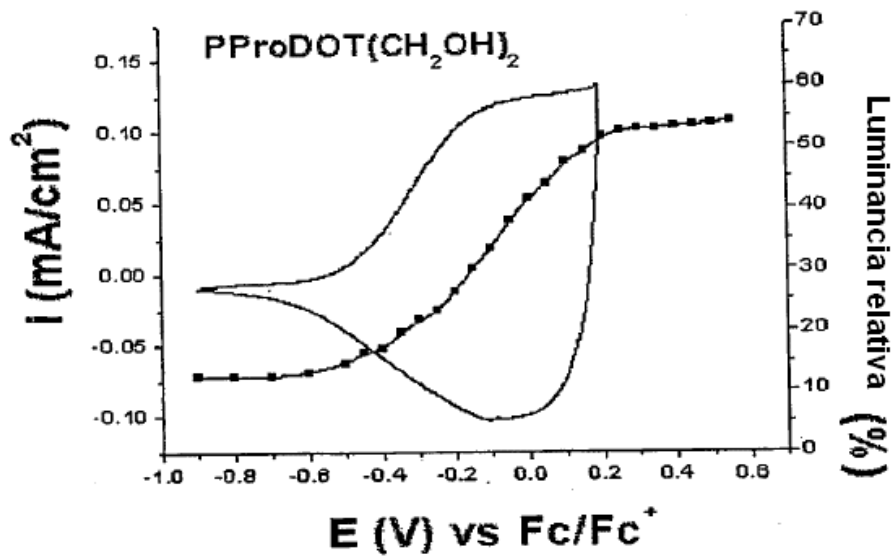


Espectroscopia IR de películas en placas de KBr (ésteres) o lentejas prensadas (alcoholes)

- a.)  $\text{ProDOT}(\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_{13})_2$ , b.)  $\text{ProDOT}(\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{OC}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_{11})_2$ ,  
 c.)  $\text{ProDOT}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_{11})_2)_2$ , d.)  $\text{ProDOT}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ ,  
 e.)  $\text{ProDOT}(\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{OH})_2$ , f.)  $\text{ProDOT}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})_2)_2$ ,  
 g.)  $\text{PProDOT}(\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_{13})_2$ , h.)  $\text{PProDOT}(\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{OC}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_{11})_2$ ,  
 i.)  $\text{PProDOT}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_{11})_2)_2$ , j.)  $\text{PProDOT}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ ,  
 k.)  $\text{PProDOT}(\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{OH})_2$ , l.)  $\text{ProDOT}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})_2)_2$ .

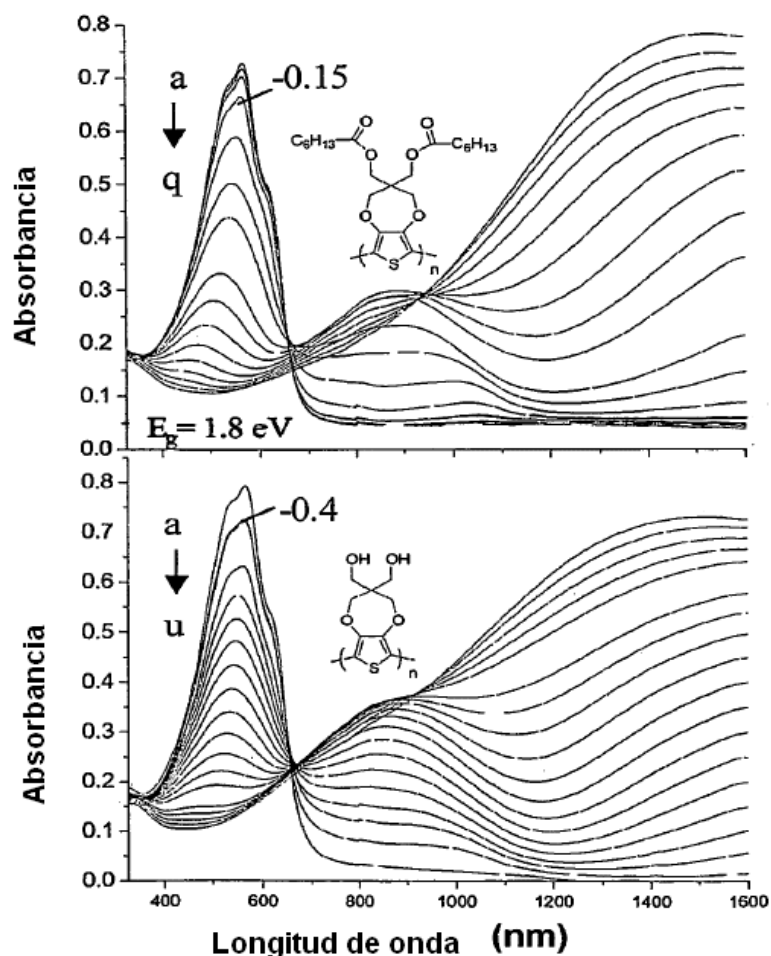
Fig. 8





Voltametría cíclica (20 mV/s) superpuesta a luminancia relativa para una película de PProDOT(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> en 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/PC.

*Fig. 9*



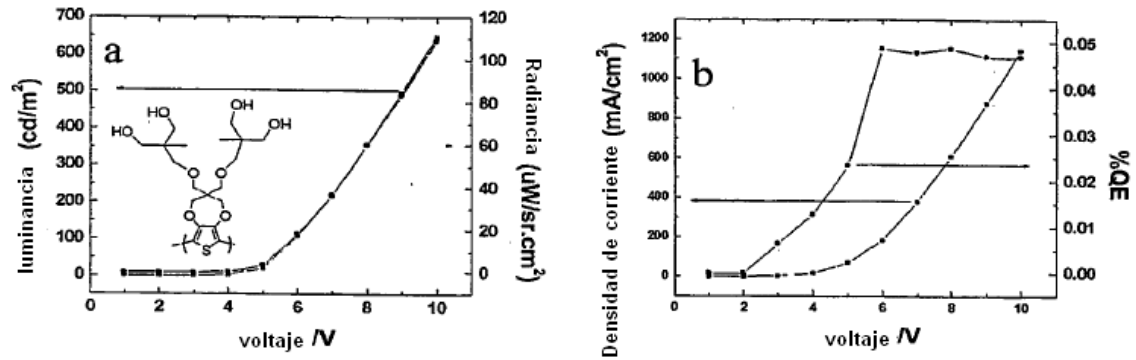
Arriba: Espectroelectroquímica de una película moldeada por pulverización de PProDOT(CH<sub>2</sub>OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>2</sub> a potenciales:

a) -0.6, b) -0.25, c) -0.2, d) -0.15, e) -0.1, f) -0.05, g) 0.0, h) 0.05, i) 0.10, j) 0.15, k) 0.20, l) 0.25, m) 0.30, n) 0.35, o) 0.40, p) 0.45, q) 0.5 V vs Fc/Fc<sup>+</sup>.

Abajo: Espectroelectroquímica de PProDOT(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> a potenciales:

a) -0.9, b) -0.4, c) -0.35, d) -0.30, e) -0.25, f) -0.20, g) -0.15, h) -0.10, i) -0.05, j) 0.0, k) 0.05, l) m) 0.10, n) 0.15, o) 0.20, p) 0.25, q) 0.30, r) 0.35, s) 0.40, t) 0.45, u) 0.5 V vs Fc/Fc<sup>+</sup>.

*Fig. 10*



(a) luminancia y (b) densidad de corriente y eficacia cuántica por ciento frente a voltaje para el dispositivo **ITO/ PProDOT(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>/MEH-PPV/Ca/Al**

*Fig. 11*

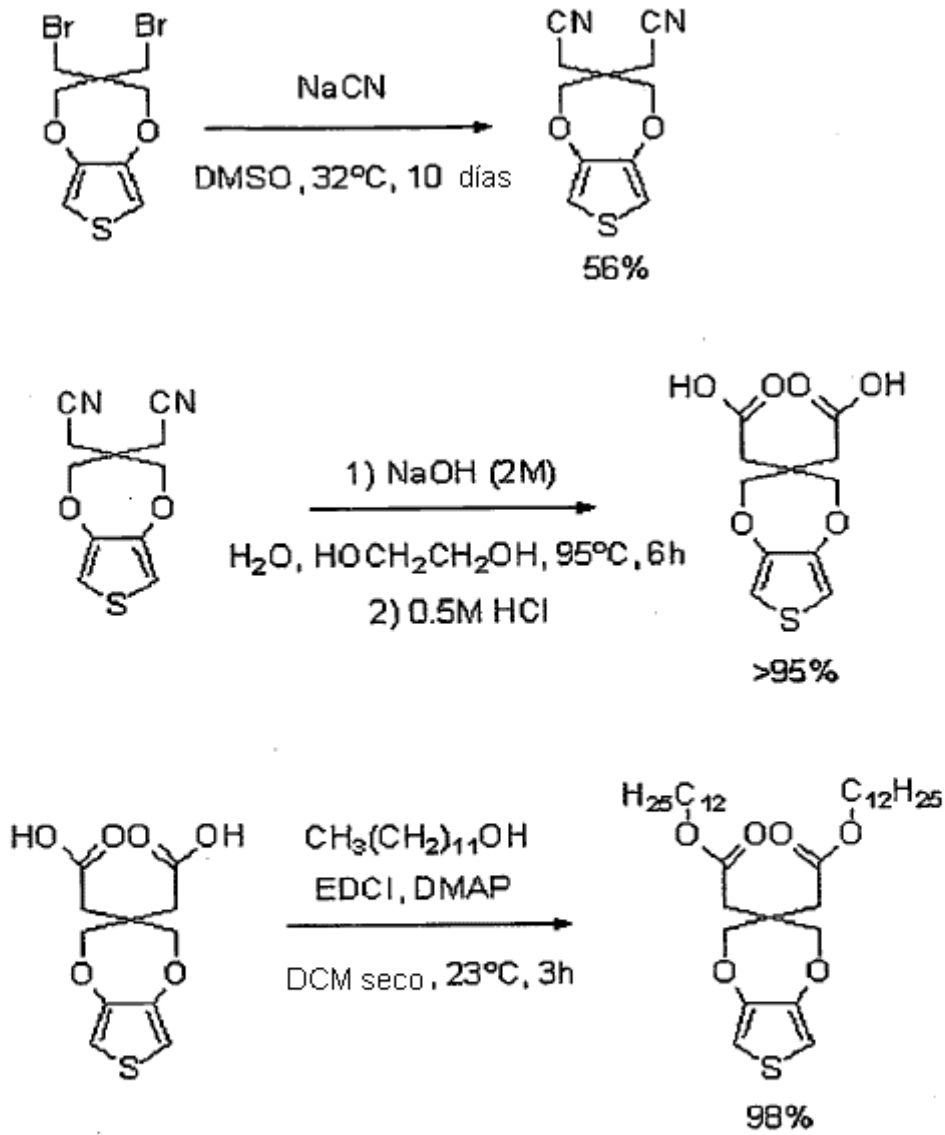


Fig. 12

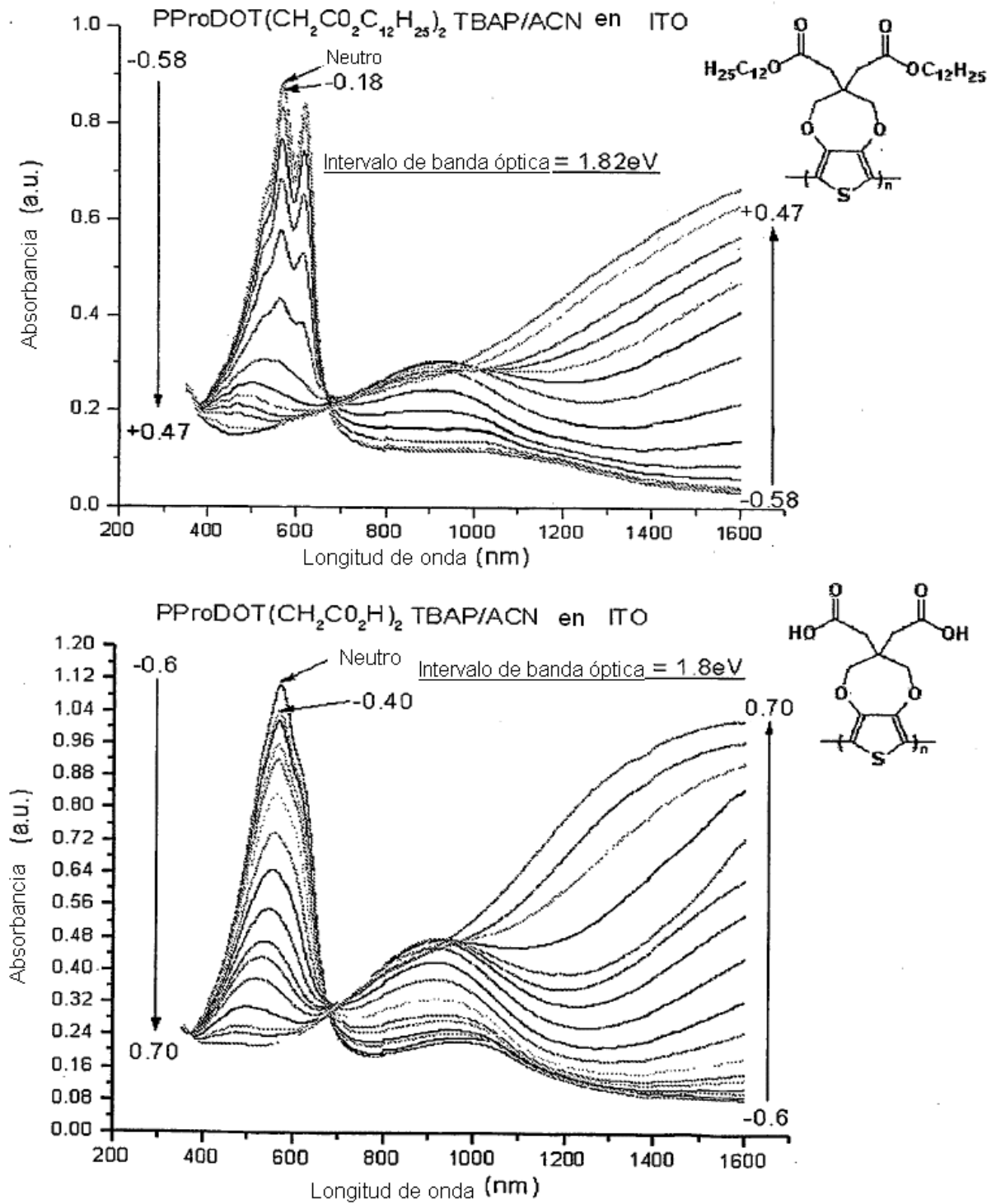


Fig. 13